

Über Komplexe alkylsubstituierter Pyridin-N-oxide

Günter Schmauß

Bochum

1967

Über Komplexe alkylsubstituierter Pyridin-N-oxide

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Chemie
an der Ruhr- Universität Bochum

von

Günter Schmauß

aus Augsburg

Bochum 1967



Dissertation eingereicht am 20. November 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1967

Referent: Professor Dr. H. Specker

Korreferent: Professor Dr. G. Wilke

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

I n h a l t s ü b e r s i c h t

1	Einleitung.....	1
2	Pyridin-N-oxid-Komplexe der Metalle der ersten Übergangsperiode.....	4
21	Darstellung der Komplexe.....	4
211	Vanadinkomplexe.....	4
212	Chromkomplexe.....	4
213	Mangan- und Eisenkomplexe.....	5
214	Kobalt- und Nickelkomplexe.....	6
215	Kupferkomplexe.....	6
22	Charakterisierung der Komplexe.....	7
221	Elektronenspektren.....	7
2211	Elektronenspektren der Vanadinkomplexe.....	7
2212	Elektronenspektren der Mangan- und Eisen- komplexe.....	21
2213	Elektronenspektren der Kobaltkomplexe.....	34
2214	Elektronenspektren der Chromkomplexe.....	48
2215	Elektronenspektren der Nickelkomplexe.....	54
2216	Elektronenspektren der Kupferkomplexe.....	63
222	Infrarotspektren.....	68
2221	Infrarotspektren der Vanadinkomplexe.....	70
2222	Infrarotspektren der Chrom- und Eisenkomplexe	76
2223	Infrarotspektren der Mangan-, Kobalt- und Nickelkomplexe.....	80
2224	Infrarotspektren der Kupferkomplexe.....	84

3	Pyridin-N-oxid-Komplexe der Zink-, Cad-	
	mium und Quecksilberhalogenide.....	88
31	Darstellung der Komplexe.....	88
311	Zinkhalogenidkomplexe.....	88
312	Cadmiumhalogenidkomplexe.....	88
313	Quecksilberhalogenidkomplexe.....	89
32	Charakterisierung der Komplexe.....	90
321	Molekulargewichtsbestimmungen.....	90
322	Infrarotspektren.....	91
3221	Zuordnung der Ligandenbanden in den Kom-	
	plexen $\text{ZnBr}_2(\text{N-oxid})_2$	91
3222	Infrarotspektren der Zinkhalogenidkomplexe.	101
3223	Infrarotspektren der Cadmiumhalogenid-	
	komplexe.....	107
3224	Infrarotspektren der Quecksilberhalogenid-	
	komplexe.....	112
323	Leitfähigkeitsmessungen.....	116
33	Extraktionsversuche mit Pyridin-N-oxiden...	116
4	Arbeitsvorschriften.....	120
41	Darstellung der Pyridin-N-oxid-Komplexe	
	der Metalle der 1. Übergangsperiode.....	120
411	Vanadinkomplexe.....	120
412	Chromkomplexe.....	121
413	Mangankomplexe.....	122
414	Eisenkomplexe.....	123
415	Kobalt- und Nickelkomplexe.....	124
416	Kupferkomplexe.....	126

42	Darstellung der Pyridin-N-oxid-Komplexe der Zink-, Cadmium- und Quecksilberhalogenide...	127
421	Zinkhalogenidkomplexe.....	127
422	Cadmiumhalogenidkomplexe.....	129
423	Quecksilberhalogenidkomplexe.....	132
43	Darstellung und Charakterisierung von 2-n-Propylpyridin-N-oxid und 2-Isopentyl- pyridin-N-oxid.....	134
44	Physikalisch-chemische Untersuchungen.....	137
5	Zusammenfassung.....	139
6	Literaturverzeichnis.....	142



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0058

1 Einleitung

Obwohl Pickard und Kenyon [1] bereits 1906 über Metallkomplexe des Triphenylphosphinoxids berichtet hatten, fanden Phosphinoxide und andere Sauerstoffdonatoren wie Aminoxide, Arsinoxide und Sulfoxide erst in diesem Jahrzehnt wieder das Interesse der Komplexchemiker.

Dimethylsulfoxid bildet mit zahlreichen Metallen, bevorzugt mit Übergangsmetallen, Komplexe verschiedener Zusammensetzung [2-6], deren Struktur in fast allen Fällen mit physikalischen Untersuchungsmethoden gesichert werden konnte. F. A. Cotton und Mitarbeiter [3] vor allem konnten mit Infrarotmessungen zeigen, daß Dimethylsulfoxid in allen Komplexen mit Ausnahme von $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ und $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$, wo die Koordination mit Schwefel erfolgt, über den Sauerstoff an das jeweilige Metall gebunden ist.

Komplexe mit tertiären Phosphin- und Arsinoxiden, in denen die Liganden ausnahmslos mit Sauerstoff koordinieren, sind in großer Zahl bekannt. Die bevorzugte Koordinationszahl ist vier. Erwähnenswert sind vor allem Triphenylphosphinoxidkomplexe der Typen $\text{Me}(\text{Phosphinoxid})_2\text{X}_2$ und $[\text{Me}(\text{Phosphinoxid})_4]^{n+}$ mit $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{Nitrat}$ [7-11] und die entsprechenden Triphenylarsinoxidkomplexe [9, 11-13]. Während beim Kupfer tetraedrische z.B. $\text{Cu}(\text{Triphenylphosphinoxid})_2\text{Cl}_2$ [11] und planare z.B. $[\text{Cu}(\text{Triphenylphosphinoxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ [10] Strukturen möglich sind, sind die übrigen Komplexe durchwegs

tetraedrisch gebaut.

Weniger gesichert dagegen sind die Geometrien der Metallkomplexe des Trimethylaminoxids [14-17], deren bevorzugte Koordinationszahl ebenfalls vier ist. Der einzige bisher bekannte Trimethylaminoxidkomplex mit der Koordinationszahl sechs ist das Hexakis(trimethylaminoxid)-Chromperchlorat [17].

Schon die ersten Arbeiten [14,18,19] über die Komplexe des aromatischen Aminoxids, Pyridin-N-oxid, zeigten dagegen die überragende Bedeutung der oktaedrischen Koordination in diesem Komplextyp auf. Hexakis(pyridin-N-oxid)-Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Zinks und Quecksilbers konnten isoliert werden. Diese ersten präparativen Arbeiten regten zu zahlreichen weiteren an. So konnten Pyridin-N-oxid-Komplexe des Titans [20-23], Vanadins [24-26], Chroms [19,27], Mangans [6,19], Eisens [18,19], Kobalts [14,16,18,19,28,29], Nickels [14,16,18,19,30,31], Kupfers [14,16,18,19,32-35], Zinks [18,19,36,37], Zirkons [38], Molybdäns [39], Rheniums [40], Platins [41-44], Quecksilbers [19,45,46], sowie einiger seltener Erdmetalle [47], des Thoriums [38] und des Urans [38,48,49] erhalten werden. Meist handelt es sich dabei um Komplexe mit dem unsubstituierten Pyridin-N-oxid. Alkylsubstituierte Pyridin-N-oxide fanden als Komplexbildner bisher nur wenig Interesse. Neben einer großen Zahl von Vanadylkomplexen mit halogen- und nitrosubstituierten Pyridin-N-oxiden beschrieben Garvey und Ragsdale [25,26] die Verbindungen $[VO(N\text{-oxid})_4](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ mit

2- und 4-Picolin-N-oxid. Ramaswamy und Jonassen [29] berichteten über Kobaltkomplexe des Typs CoX_2Y_2 mit $\text{X} = 2,6\text{-Lutidin-N-oxid}$, $2,4,6\text{-Collidin-N-oxid}$ und $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$, Rhodanid, Nitrat. Schließlich regte das außergewöhnlich niedrige magnetische Moment von 0,85 B.M. [18] und die dimere Struktur mit N-oxid-Brücken des $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ auch zur Untersuchung analog gebauter Komplexe mit alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden [33,34] an.

Die bisherigen Arbeiten konnten noch keine befriedigende Antwort darauf geben, wie sich die Donatoreigenschaften und sterischen Gegebenheiten verschiedener alkylsubstituierter Pyridin-N-oxide auf Stabilität und Stereochemie ihrer Metallkomplexe auswirken. Das Ziel dieser Arbeit war, diese Frage an Hand zweier Komplexgruppen zu beantworten. Komplexe der Metalle der ersten Übergangsperiode mit alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden als einzigen Liganden stellten die eine Gruppe dar, Halogeno-Pyridin-N-oxid-Komplexe von Zink, Cadmium und Quecksilber die andere.

2 Pyridin-N-oxid-Komplexe der Metalle der 1. Übergangsperiode

21 Darstellung der Komplexe

211 Vanadinkomplexe

Die Chemie des Vanadin-IV umfaßt fast ausschließlich Oxovanadin- = Vanadylverbindungen, die entweder fünf- oder sechsfach koordiniert auftreten.

Zur Darstellung der hier zu beschreibenden Komplexe wurden Vanadintrichlorid, Lithiumperchlorat und das jeweilige N-oxid im Molverhältnis 3:10:20 in siedendem Äthanol zur Reaktion gebracht. Die in der Kälte ausgefallenen blauen Komplexe $\left[\text{VO}(\text{N-oxid})_4 \right] (\text{ClO}_4)_2$ mit 2-, 3-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid konnten nach Umkristallisation aus Äthanol analysenrein erhalten werden.

212 Chromkomplexe

Nach halbstündigem Rückflußkochen einer äthanolischen bzw. methanolischen Lösung von Hexaquochromperchlorat und dem jeweiligen N-oxid (Molverhältnis 1:7) fielen in der Kälte kristalline Komplexe mit dem Kation $\left[\text{Cr}(\text{N-oxid})_6 \right]^{3+}$ an. Es konnten aber nur die grünen Komplexe des 3- und 4-Picolin-N-oxids und der farblose 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex erhalten werden.

213 Mangan- und Eisenkomplexe

$[\text{Mn}(\text{Pyridin-N-oxid})_6] (\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{Pyridin-N-oxid})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{Pyridin-N-oxid})$ [18,19] weisen, verursacht durch Charge-transfer-Banden im nahen Ultraviolett, ungewöhnlich intensive Gelbfärbung auf. Nicht zuletzt in der Erwartung, etwas über die Natur dieser Charge-transfer-Übergänge erfahren zu können, wurde die Darstellung von Mangan-II- und Eisen-III-Komplexen mit alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden in Angriff genommen.

Kocht man in Äthanol Hexaquomanganperchlorat und das jeweilige N-oxid im Molverhältnis 1:7 kurz am Rückfluß und kühlt die Lösung anschließend auf etwa -30°C ab, kristallisieren gelbe Komplexe $[\text{Mn}(\text{N-oxid})_6] (\text{ClO}_4)_2$ mit 2-, 3-, 4-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid.

Zur Darstellung der Eisenkomplexe wurden jeweils 2-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid eine halbe Stunde in Äthanol, 3- und 4-Picolin-N-oxid kurz in Methanol mit Hexaquoeisenperchlorat am Rückfluß gekocht. In der Kälte kristallisierten die tiefgelben 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe $[\text{Fe}(\text{N-oxid})_6] (\text{ClO}_4)_3$, die der erstgenannten N-oxide aber erst bei Zugabe von Diäthyläther. Diese Komplexe $[\text{Fe}(\text{N-oxid})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{N-oxid})$ sind hellgelb, der 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex ist sogar farblos.

214 Kobalt- und Nickelkomplexe

Über die Darstellung der Komplexe $[\text{Me}(4\text{-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ [45,31] wurde bereits berichtet, der Kobaltkomplex wurde jedoch nicht ausreichend charakterisiert.

Komplexe $[\text{Me}(\text{N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ mit 2-, 3-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid ergab kurzes Rückflußkochen einer Lösung von Hexaquokobalt-(nickel-)perchlorat und dem jeweiligen N-oxid in Äthanol und anschließendes Tiefkühlen der Lösung bzw. Abziehen des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation.

2,6-Lutidin-N-oxid ergab unter diesen Bedingungen den tiefrosa gefärbten Komplex $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ bzw. das hellgrüne $[\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$. Bewahrt man die Reaktionspartner in Äthanol jedoch einige Tage bei -30°C auf, so werden in sehr geringer Ausbeute farblose Kristalle der Hexakis(2,6-Lutidin-N-oxid)-Komplexe erhalten.

215 Kupferkomplexe

Während Carlin [19] je nach dem vorgelegten Molverhältnis der Reaktionspartner die Komplexe $[\text{Cu}(\text{Pyridin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{Pyridin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ erhalten konnte, kristallisierten nach kurzem Rückflußkochen von Hexaquokupferperchlorat und dem jeweiligen alkylsubstituierten Pyridin-N-oxid(Molverhältnis 1:7) in Methanol

in der Kälte ausschließlich grüne oder blaue Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ mit 2-, 3-, 4-Picolin-N-oxid, 2-Äthyl-, 2-n-Propyl-, 2-Isopentylpyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid.

22 Charakterisierung der Komplexe

221 Elektronenspektren

2211 Elektronenspektren der Vanadinkomplexe

Welche Struktur kommt den fünffach- koordinierten Komplexen $[\text{VO}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ zu? Beim fünffach koordinierten Acetylacetonat kennt man die Struktur aus röntgenographischen Untersuchungen. Danach sitzen die vier Sauerstoffatome des Acetylacetons an den Ecken eines Quadrats. Senkrecht auf dieser Ebene steht die Vanadylbindung, die sich aus dem V-O-Abstand von 1,56 Å als Doppelbindung erweist. Das Vanadinatom steht dabei etwas oberhalb der von den vier äquatorialen Liganden gebildeten Ebene. Im $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sitzen vier Wassermoleküle in einer Ebene. Wieder steht senkrecht auf dieser Ebene die V-O-Bindung. Die trans-Stellung zum Oxosauerstoff wird von einem Sauerstoffatom der Sulfatgruppe besetzt.

C.J. Ballhausen und H.B. Gray [50] stellten unter Zugrundelegen der röntgenographisch ermittelten Struktur das Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ auf. Basierend auf den Vorstellungen dieser

Autoren soll für die Komplexe VOL_5 und VOL_4 ($L = \text{O}(\sigma)$ -Donor) ein qualitativ zu verstehendes Energieniveaudia-gramm der Molekülorbitale abgeleitet werden:

Im Vanadylion wird eine starke σ - Bindung durch Überlappen des $(2p_z + 2s)$ - Hybridorbitals des Sauerstoffs und des $(3d_z^2 + 4s)$ - Hybridorbitals des Vanadins ausgebildet, die verstärkt wird durch π - Bindungen, an denen die $2p_x$ - bzw. $2p_y$ - Sauerstofforbitale und die $3d_{xz}$ - bzw. $3d_{yz}$ - Orbitale des Vanadins beteiligt sind. Die vier σ - Bin- dungen zu den Ecken eines Quadrats werden durch Überlappen der $3d_{x^2-y^2}$ -, $4p_x$ -, $4p_y$ -Orbitale und des $(3d_z^2 - 4s)$ - Hybridorbitals des Vanadins mit den entsprechenden Symme- trieorbitalen der äquatorialen Liganden gebildet. In den Komplexen VOL_5 wird zur axialen σ - Bindung das $\text{V}-4p_z$ -Or- bital herangezogen. In Tabelle 1 sind die kombinierenden Orbitale- nach dem in Abb. 1(S. 9) skizzierten Aufbau der Komplexe- sowie die Symmetrien der resultierenden Molekül- orbitale aufgeführt.

Tabelle 1

Symmetrie	Vanadinorbitale	Symmetrieorbitale d. Lig.	
		O i. Vanadylion	O in L
a_1	$3d_z^2 + 4s$	σ_5	---
a_1	$4s - 3d_z^2$	---	$1/2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
a_1	$4p_z$	---	σ_6
e	$3d_{xz}, 3d_{yz}$	$\pi_5 (2p_x, 2p_y)$	---
e	$4p_x$	---	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$
e	$4p_y$	---	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$
b_1	$3d_{x^2-y^2}$	---	$1/2(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
b_2	$3d_{xy}$	---	---

Abb. 1

Aufbau der Komplexe

VOL_5

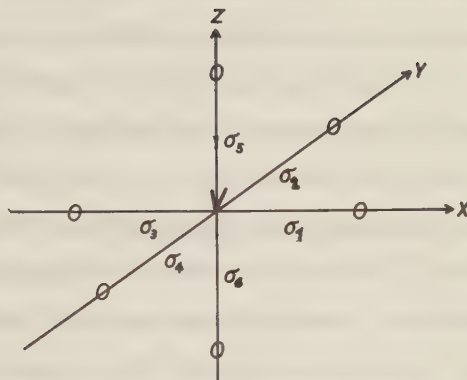
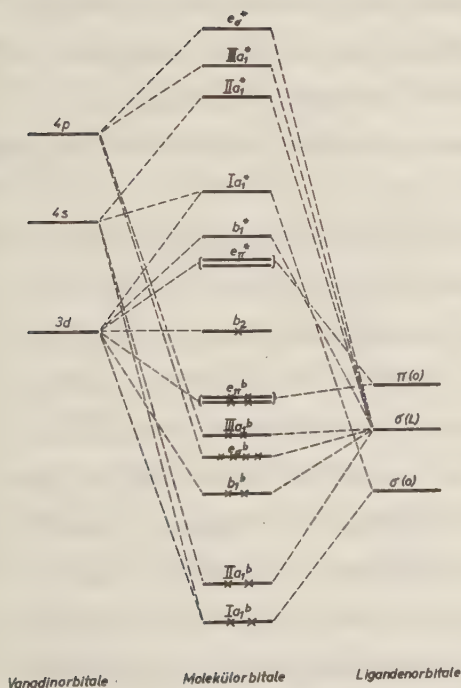


Abb. 2

Qualitatives Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale in den Komplexen VOL_5 und VOL_4

b bindendes Orbital
 $*$ antibindendes Orbital
 Die Orbitale III a_1^b und III a_1^* fehlen in den Komplexen VOL_4



Vanadinorbitale

Molekülorbitale

Ligandenorbitale

Nach dem MO- Diagramm der Abbildung 2 sind drei d-d-Übergänge, d.h. Elektronenübergänge zwischen Molekülorbitalen, die sich von Metall-d-Orbitalen ableiten, zu erwarten:

$$b_2 \rightarrow e_{\pi}^* , b_2 \rightarrow b_1^* \text{ und } b_2 \rightarrow Ia_1^* .$$

Die in den Spektren zahlreicher Vanadylkomplexe gefundenen Absorptionsbanden bei etwa 13000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} ordnen Ballhausen und Gray [50] den Übergängen $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ bzw. $b_2 \rightarrow b_1^*$ zu. Der dritte d-d-Übergang $b_2 \rightarrow Ia_1^*$ bei etwa 30000 cm^{-1} wird im Spektrum von $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ nicht gefunden. Er wird hier durch den langwelligen Ausläufer der Charge-transfer- Bande(Übergang $e_{\pi}^b \rightarrow b_2$) mit Maximum 41700 cm^{-1} verdeckt. Der Übergang $e_{\pi}^b \rightarrow b_2$ stellt einen Charge-transfer-Übergang dar, weil ein Elektron von einem delokalisierten Orbital in ein einfach besetztes, am Vanadin lokalisiertes Orbital springt. Die hierbei zu überwindende Abstoßungsenergie setzen Ballhausen und Gray zu 11700 cm^{-1} an.

Das Ballhausen-Gray-MO-Diagramm wurde auch von anderen Autoren als qualitativ richtig erkannt. Die Zuordnungen von Ballhausen und Gray wurden aber in Frage gestellt, als Tieftemperaturspektren von Selbin und Mitarbeitern [51] eine Aufspaltung der 13000 cm^{-1} - Bande in drei Banden zeigten und das sowohl bei Komplexen der Symmetrie C_{2v} , als auch bei Komplexen der höheren Symmetrie C_{4v} . Nach dem auf dieser Beobachtung basierenden empirischen MO-Diagramm von Ortolano, Selbin und Mc Glynn [52] ist die 13000 cm^{-1} - Normaltemperaturbande den Übergängen $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ und $b_2 \rightarrow b_1^*$ zuzuordnen(3 Tieftemperaturbanden

wegen der Aufhebung der Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Vanadinorbitale bei C_{2v} -Symmetrie bzw. wegen Spin-Bahn-Kopplung bei C_{4v} -Symmetrie), die 17000 cm^{-1} -Bande aber dem Übergang $b_2 \rightarrow Ia_1^*$ zuzuordnen. Eine Bande bei etwa 25000 cm^{-1} repräsentiert nach Ansicht dieser Autoren den Charge-transfer-Übergang $e_\pi^b \rightarrow b_2$.

Vor kurzem jedoch verwarfen Selbin und Mitarbeiter [53] ihre in [52] getroffene Zuordnung der 13000 cm^{-1} -Bande. Die in den Spektren zahlreicher fünffach koordinierter β -Ketoenolatkomplexe in nicht koordinierenden Lösungsmitteln gefundene Bande zwischen 13000 und 15000 cm^{-1} wird jetzt nur noch dem Übergang $b_2 \rightarrow e_\pi^*$ zugeordnet (3 Tieftemperaturbanden durch Kopplung des Elektronenübergangs mit der $V=O$ -Valenzschwingung, deren Frequenz aber von 1000 cm^{-1} im Grundzustand auf 600 cm^{-1} im elektronisch angeregten Zustand erniedrigt sein müßte, um die Größe der gefundenen Aufspaltung erklären zu können). Eine kaum zu erkennende Schulter zwischen 11000 und 12000 cm^{-1} soll den Übergang $b_2 \rightarrow b_1^*$ wiedergeben. Die eben zitierte Arbeit enthält zwei Widersprüche: 1. Die Autoren postulieren, wie Ballhausen und Gray [50], für den Übergang $b_2 \rightarrow e_\pi^*$ die höchste Intensität, ordnen dann aber die intensivste Bande des Spektrums dem Übergang $b_2 \rightarrow Ia_1^*$ zu. 2. Die Autoren postulieren eine langwellige Verschiebung der $b_2 \rightarrow Ia_1^*$ -Bande der Komplexe $VO L_4$ beim Hinzukommen eines sechsten axialen Liganden (z.B. eines koordinationsfähigen Lösungsmittelmoleküls). Die von ihnen dem Übergang $b_2 \rightarrow Ia_1^*$ zugeordnete Bande verschiebt sich in koor-

dinationsfähigen Lösungsmitteln jedoch kurzweilig.

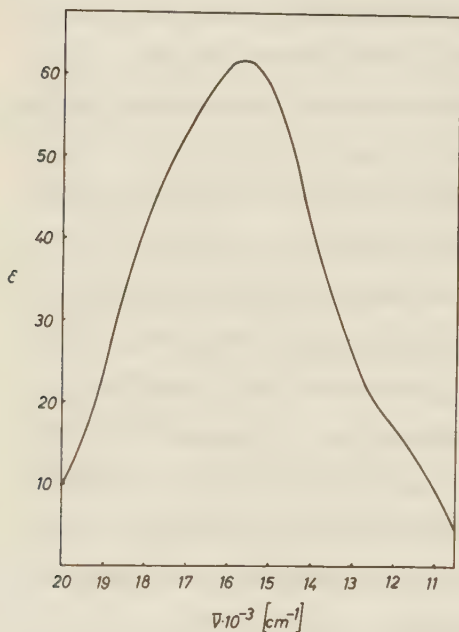


Abb. 3

Elektronenspektrum des $[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4] (\text{ClO}_4)_2$ (1/5 m Lösung des 2-Picolin-N-oxids in Nitromethan)

In den Absorptionsspektren der Vanadylkomplexe von 2-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid, aufgenommen in 1/5 molaren Lösungen des jeweiligen N-oxids in Nitromethan bzw.

Acetonitril, wird im sichtbaren Spektralbereich jeweils eine sehr breite, etwas unsymmetrische Bande mit einem Maximum bei 15600 cm^{-1} gefunden, das dem Übergang $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ zugeordnet wird. Die Theorie fordert nämlich für diesen Übergang die höchste Intensität unter den d-d-Übergängen. Auffallend ist, daß dieses Maximum gegenüber dem 13000 cm^{-1} -Maximum im Spektrum des $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ um etwa 2500 cm^{-1} kurzweilig verschoben ist. Wie können wir dies erklären?

Die Komplexe VOL_5 haben in der axialen Position in trans-Stellung zur Vanadylgruppe einen Liganden, der ent-

sprechend seinen Donatoreigenschaften die Elektronendichte am Metall mehr oder weniger erhöht. Der Mehrfachbindungscharakter der Vanadylbindung, der ja aus einer Elektronendichteübertragung $O(p_{\pi}) \rightarrow V(d_{\pi})$ resultiert, wird dadurch erniedrigt. Dieser niedrigere π - Bindungsanteil läßt im MO-Diagramm der Abbildung 2 sowohl das Orbital e_{π}^b , als auch das entsprechende antibindende Orbital e_{π}^* , näher an b_2 heranrücken. Das dem Übergang $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ zuzuordnende Maximum(Maximum I) sollte also umso mehr kurzwellig verschoben sein, je schwächer die Donoreigenschaften des sechsten axialen Liganden sind. Den Extremfall stellt das Fehlen dieses Liganden dar.

Dieser Extremfall liegt bei den Vanadylkomplexen von 2-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid vor, denn die erhebliche kurzwellige Verschiebung von Maximum I gegenüber dem Aquokomplex kann nur dadurch erklärt werden, daß die Absorptionsspektren dieser beiden Komplexe, obwohl zur Vermeidung der Dissoziation aufgenommen in einer Lösung mit Überschuß an freiem N-oxid, dennoch das komplexe Kation $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$ repräsentieren, das keinen Liganden in trans- Stellung zur Vanadylgruppe aufweist. Für das Fehlen dieses Liganden können folgende Punkte angeführt werden:

1. Die Annahme $[VOL_5]^{2+}$ bedeutete, daß 2-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid wesentlich schwächere Donatoren als Wasser wären, was allen bisherigen Erfahrungen widerspricht([31] und diese Arbeit).
2. Maximum I in den Spektren der Vanadylkomplexe von

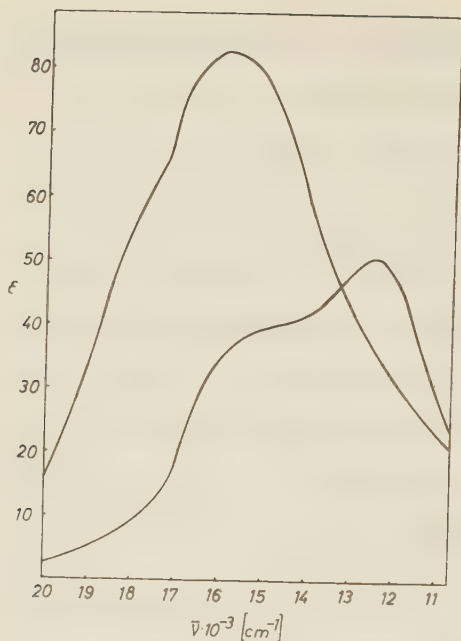


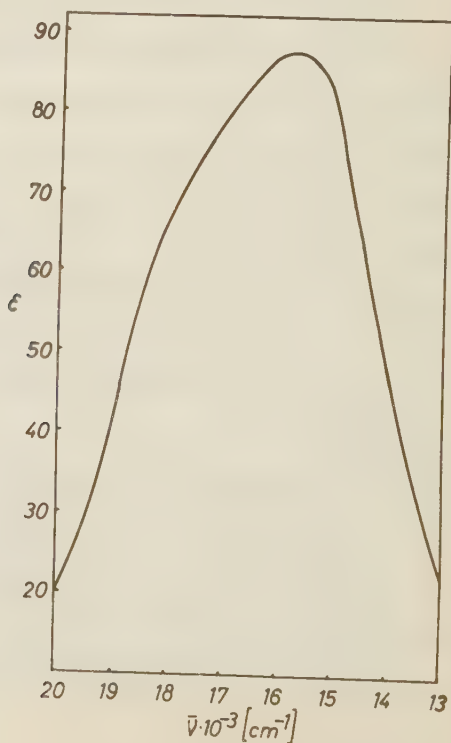
Abb. 4

obere Kurve:
Elektronenspektrum des
 $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril

untere Kurve:
Elektronenspektrum des
 $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_3](\text{ClO}_4)_2$ (1/5 m Lösung
des 3-Picolin-N-oxids
in Acetonitril)

Abb. 5

Elektronenspektrum
des $[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ in
Acetonitril



2-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid ändert seine Lage in hinsichtlich ihrer Donoreigenschaften so verschiedenen Lösungsmitteln, wie Nitromethan und Acetonitril es sind, praktisch nicht. Es darf deshalb ausgeschlossen werden, daß die sechste axiale Koordinationsstelle von einem Lösungsmittelmolekül eingenommen wird.

3. Maximum I liegt im Spektrum des Vanadylkomplexes von 3-Picolin-N-oxid - aufgenommen in einer 1/5 molaren Lösung des 3-Picolin-N-oxids in Nitromethan bzw. Acetonitril (Abb. 4) - um etwa 3000 cm^{-1} langwelliger als im Falle von 2-Picolin-N-oxid und 2-Äthylpyridin-N-oxid. Diese sehr große Verschiebung kann nicht mit unterschiedlichen Donoreigenschaften der einzelnen N-oxide begründet werden.

Vielmehr muß angenommen werden, daß der als Festkörper fünffach koordinierte Komplex in einer Lösung mit freiem 3-Picolin-N-oxid einen sechsten Liganden aufnimmt, das gemessene Spektrum also den Komplex $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_5] (\text{ClO}_4)_2$ repräsentiert. Die fehlende Lösungsmitte labhängigkeit von Maximum I schließt ein Lösungsmittelmolekül als sechsten Liganden aus. Es muß vorläufig ungeklärt bleiben, warum bei gleichen Bedingungen nur der 3-Picolin-N-oxid-Komplex einen sechsten Liganden aufnimmt, nicht aber die Komplexe von 2-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid und, wie gezeigt wird, 2,6-Lutidin-N-oxid.

Das in Acetonitril ohne Zusatz von freiem 3-Picolin-N-oxid gemessene Absorptionsspektrum des 3-Picolin-N-oxid-Komplexes (Abb. 4) gibt den fünffach koordinierten Komplex $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4]^{2+}$ wieder. Die Bande im sichtbaren

Spektralbereich mit Maximum bei 15800 cm^{-1} zeigt bei 17200 cm^{-1} deutlich eine Schulter, die dem Übergang $b_2 \rightarrow I_{a_1}^*$ zugeordnet wird. Diesem Übergang zuzuordnende Schultern weisen auch die Acetonitril- Spektren der übrigen N-oxid-Komplexe auf, beim 2-Picolin-N-oxid(Abb. 5) - und 2-Äthylpyridin-N-oxid-Komplex auf der kurzwelligen Seite, beim 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex jedoch auf der langwelligen Seite des sichtbaren Maximums.

In den in Lösungen der N-oxide aufgenommenen Spektren konnte eine dem Übergang $b_2 \rightarrow I_{a_1}^*$ zuzuordnende Bande bzw. Schulter nur beim 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex (Abb. 6) gefunden werden. Allerdings kann aus der Struktur der sehr breiten, unsymmetrischen Bande(Halbwertsbreite etwa 5000 cm^{-1}) in den Spektren des 2-Picolin-N-oxid-Komplexes und des 2-Äthylpyridin-N-oxid-Komplexes mit

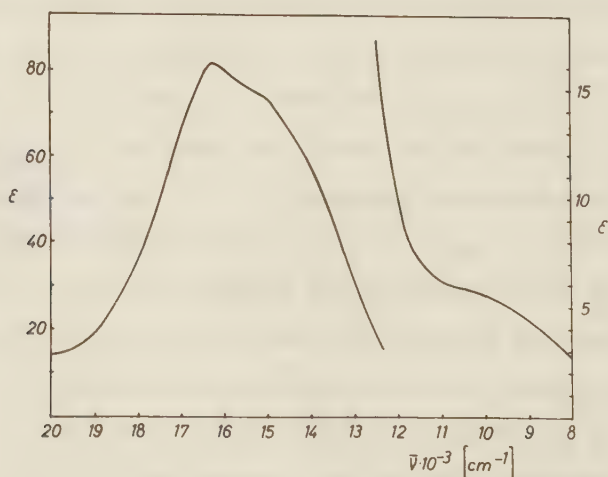


Abb. 6 Elektronenspektrum des $[VO(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4](ClO_4)_2$ (1/5 m Lösung d. 2,6-Lutidin-N-oxids in Acetonitril)

Sicherheit geschlossen werden, daß auf der kurzwelligen Seite des bei 15600 cm^{-1} liegenden Maximums eine Bande verborgen ist.

Da die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen b_2 und e_{π}^* proportional der π - Bindungsstärke im Vanadylion, die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen b_2 und $1a_1^*$ aber proportional der σ - Bindungsstärke im Vanadylion ist, läßt sich auf Grund der in Tabelle 2 getroffenen Zuordnungen für die Komplexe $[\text{VO}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ sagen, daß sich die Vanadylgruppe im 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex durch einen stärkeren π - Bindungsanteil, aber schwächeren σ - Bindungsanteil als in den anderen Komplexen auszeichnet.

Abbildung 4 macht deutlich, daß im $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_5]^{2+}$ gegenüber $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4]^{2+}$ nicht nur, wie bereits erwähnt, der π - Bindungsanteil der Vanadylbindung reduziert wird, sondern daß auch die σ - Bindung ge-

	Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]\cdot 10^3$			Zuordnung
	$\frac{1}{2}$ -m Lösung des N-oxides in Nitromethan	Acetonitril	Acetonitril	
$[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$	12,4 sh ($\epsilon = 20$)	12,4 sh ($\epsilon = 23$)		$b_2 \rightarrow b_1^*$
	15,7 ($\epsilon = 62$)	15,6 ($\epsilon = 68$)	15,8 ($\epsilon = 87$)	$b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$
			18,0 sh ($\epsilon = 65$)	$b_2 \rightarrow 1a_1^*$
		27,2 ($\epsilon = 187$)	28,4 sh ($\epsilon = 150$)	C.T.
$[\text{VO}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$	12,2 sh ($\epsilon = 18,5$)			$b_2 \rightarrow b_1^*$
	15,5 ($\epsilon = 70$)	15,6 ($\epsilon = 65,5$)	15,8 ($\epsilon = 94$)	$b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$
			18,2 sh ($\epsilon = 64$)	$b_2 \rightarrow 1a_1^*$
		27,5 sh ($\epsilon = 190$)	28,4 sh ($\epsilon = 163$)	C.T.
$[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$	12,3 ($\epsilon = 47,5$)	12,5 ($\epsilon = 50,5$)	15,8 ($\epsilon = 82$)	$b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$
	14,5 sh ($\epsilon = 37,5$)	14,6 sh ($\epsilon = 40$)	17,2 sh ($\epsilon = 66$)	$b_2 \rightarrow 1a_1^*$
	25,6 ($\epsilon = 283$)	25,6 ($\epsilon = 287,5$)	27,6 sh ($\epsilon = 176$)	C.T.
$[\text{VO}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$		10,6 sh ($\epsilon = 6$)		$b_2 \rightarrow b_1^*$
	15,1 sh ($\epsilon = 61$)	15,0 sh ($\epsilon = 72,5$)	15,4 sh ($\epsilon = 106$)	$b_2 \rightarrow 1a_1^*$
	16,2 ($\epsilon = 66$)	16,3 ($\epsilon = 81$)	16,2 ($\epsilon = 112,5$)	$b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$
		26,0 sh ($\epsilon = 75$)	25,6 sh ($\epsilon = 84$) 28,2 sh ($\epsilon = 141,5$)	C.T.

Tabelle 2

schwächt wird (langwellige Verschiebung der $b_2 \rightarrow I a_1^*$ -Bande).

Die für den Übergang $b_2 \rightarrow b_1^*$ aufzuwendende Energie ist proportional der Stärke der vier äquatorialen σ -Bindungen. Diesem Übergang können in den Spektren der Komplexe $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$ Schultern niedriger Intensität im nahen Infrarotbereich zugeordnet werden (Abb. 3 und 6). Im 3-Picolin-N-oxid-Komplex (Abb. 4 obere Kurve) läßt lediglich die Struktur der intensiven Bande auf der langwelligen Seite des Maximums eine verborgene Bande vermuten.

Die niedrigen Energien für die $b_2 \rightarrow b_1^*$ -Übergänge verwundern nicht, wenn man bedenkt, daß das Vanadinatom in den Komplexen $VO L_4$ etwas oberhalb der durch die Liganden gebildeten Ebene steht, was einen durchschnittlichen $O=V-L$ Winkel von $105 - 106^\circ$ [54-56] bedingt. Das $V-3d_{x^2-y^2}$ -Orbital kann dadurch nur noch unvollständig mit den entsprechenden Symmetrieorbitalen der Liganden überlappen. Es resultieren schwache äquatoriale σ -Bindungen. Am schwächsten sind diese beim 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex. Man muß annehmen, daß die beiden α -Methylgruppen die Möglichkeiten zur Orbitalüberlappung noch weiter einschränken. Auf Grund des pK_a -Wertes von 1,6 [34] sollte 2,6-Lutidin-N-oxid der stärkste σ -Donator unter den hier betrachteten N-oxiden sein.

Im $[VO(3\text{-Picolin-N-oxid})_5]^{2+}$ muß für den Übergang $b_2 \rightarrow b_1^*$ etwas mehr Energie aufgewendet werden als in den Komplexen $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$, denn der axiale Ligand erniedrigt den $O=V-L$ Bindungswinkel. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß im Spektrum des $[VO(3\text{-Picolin-N-oxid})_5]^{2+}$ die

langgezogene Schulter die $b_2 \rightarrow b_1^*$ - Bande verbirgt (Abb. 4).

Daß die Bande im nahen UV- Bereich, die in den Spektren aller hier diskutierten Vanadylkomplexe auftritt, einem Charge-transfer-Übergang zuzuordnen ist, steht außer Zweifel. Sie dem Übergang $e_\pi^b \rightarrow b_2$ zuzuordnen, scheint jedoch problematisch zu sein, da die Absorptionsspektren der N-oxid-Komplexe aller Metalle der 1. Übergangsperiode im nahen UV ebenfalls Charge-transfer-Banden aufweisen. Für deren Zustandekommen müssen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, π - Bindungen zwischen den N-oxid-Liganden und den Metallen gefordert werden. Im Falle der Vanadylkomplexe ständen für solche π - Bindungen das $V-3d_{xy}$ - und die $4p$ - Orbitale, die bereits σ - Bindungen betätigen, zur Verfügung. Die aus der Überlappung des $3d_{xy}$ -V-Orbitals (Abb.7)

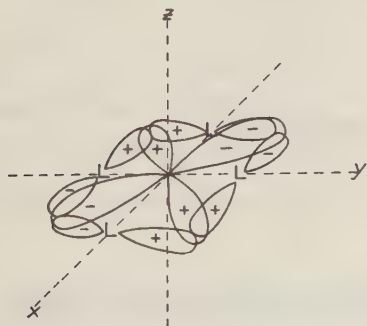


Abb. 7

und bzw. der $V-4p$ -Orbitale mit geeigneten Orbitalen der N-oxid-Liganden resultierenden Molekülorbitale könnten an Charge-transfer-Übergängen beteiligt sein.

Eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Charge-transfer-Banden ist bislang nicht möglich.

Auf Grund der in Tabelle 2 getroffenen Zuordnungen lassen sich die qualitativen Energieniveaudiagramme der Abbildung 8 mit den möglichen Übergängen konstruieren:

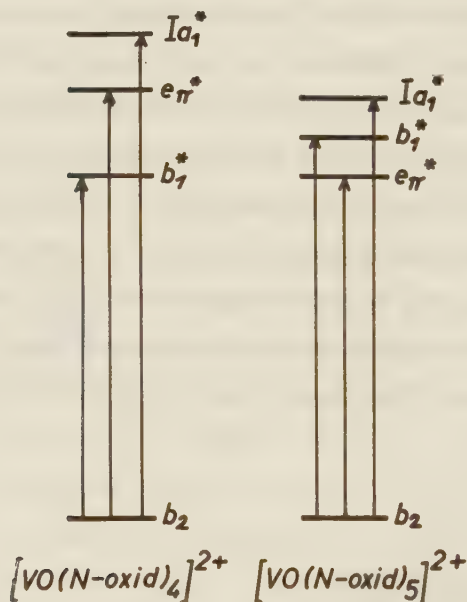


Abb. 8

Das Energieniveaudiagramm von Ballhausen und Gray [50] gibt nur für den Komplex $[VO(3-Picolin-N-oxid)_5]^{2+}$ die richtige Aufeinanderfolge der Orbitale. In den Komplexen $[VO(N-oxid)_4]^{2+}$ tauschen e_{π}^* und b_1^* ihren Platz.

Die Vanadylkomplexe haben, wie Abbildung 2 zeigt, ein ungepaartes Elektron. Die Messung der magnetischen Momente [57] der Vanadylkomplexe des 2-Picolin-N-oxids und

des 2-Äthylpyridin-N-oxids ergab bei Zimmertemperatur jeweils Werte von 1,78 B.M. und damit praktisch das reine Spinmoment(theoretischer Wert 1,73 B.M.). Ähnliche Ergebnisse zeigen Suszeptibilitätsmessungen an zahlreichen Vanadylkomplexen. In Tabelle 3 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3

L	T(°K)	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_{M, \text{kor.}} \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$
2-Pic	292	1,43	1349,0	1,78
	196	2,19	1882,7	1,73
	82	5,86	4460,4	1,72
2-Äth	292	1,264	1350,8	1,78
	196	2,131	2008,4	1,78
	82	5,335	4438,5	1,71

Diamagnetische Korrekturen:

$[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4] (\text{ClO}_4)_2$ 344,6

$[\text{VO}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_4] (\text{ClO}_4)_2$ 392,1

2212 Elektronenspektren der Mangan- und Eisenkomplexe

Im freien Mangan-II- und Eisen-III- Ion haben alle fünf d-Orbitale gleiche Energie, d.h. sie sind fünffach entartet. Das oktaedrische Feld führt nun zu einer Aufspaltung in die energetisch tiefer liegenden, dreifach entarteten t_{2g} - Orbitale und die energetisch höher liegenden

zweifach entarteten e_g -Orbitale.

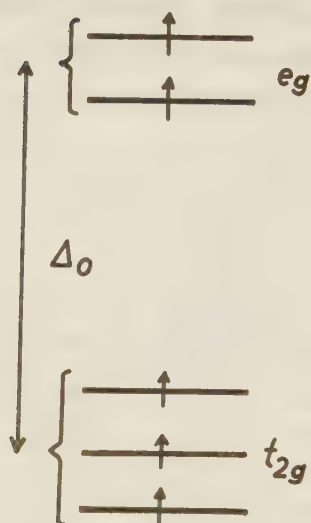


Abb. 9

Orbitalbesetzung in
Mangan-II- und Eisen-
III-Komplexen bei
schwachem, oktaedri-
schem Feld

Bei schwachem, oktaedrischem Feld ist nun jedes der fünf Orbitale mit einem Elektron besetzt (Abb. 9). Durch die fünf parallelen Elektronenspins entsteht ein Spin-Sextett. Da jede Änderung der Elektronenverteilung $t_{2g}^3 e_g^2$ des Grundzustands das Paaren von zwei oder vier Spins erfordert, und so zu Quartett- oder Dublettermen führt, haben alle angeregten Terme eine vom Grundterm verschiedene Spinmultiplizität und die Übergänge zu ihnen sind spin-verboten. Diese d-d-Übergänge treten deshalb nur als äußerst schwache Absorptionsbanden ($\epsilon = 0,01$ bis $0,05$) auf.

In den Absorptionsspektren der N-oxid-Komplexe können d-d-Übergänge nicht beobachtet werden, da diese

durch eine sehr intensive Charge-transfer-Bande verdeckt sind. Diese Charge-transfer-Banden sind verbunden mit Elektronenübergängen zwischen Molekülorbitalen, von denen das eine mehr am Metall, das andere aber mehr am Liganden konzentriert ist. Wir müssen also Überlappungen von Metall- und Ligandenorbitalen zulassen und Charge-transfer-Übergänge am Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale erläutern.

Nach den Symmetrieerfordernissen ergibt sich für einen oktaedrischen Komplex, daß von den Metallorbitalen sechs, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z , zur Ausbildung von σ -Bindungen durch Überlappen mit geeigneten Symmetrieorbitalen der Liganden geeignet sind. Die Metallorbitale d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} dagegen können nur zu π -Bindungen herangezogen werden. Beim Überlappen zweier Orbitale müssen zwei Kombinationen betrachtet werden: Eine, bei der sich die Orbitale mit maximaler positiver Überlappung vereinigen, wodurch ein bindendes Molekülorbital resultiert und eine, bei der sie sich mit maximaler negativer Überlappung unter Bildung eines antibindenden Molekülorbitals vereinigen. Für einen oktaedrischen Komplex ohne π -Bindung ergibt sich so das MO-Diagramm der Abbildung 10 (S. 24). Die bindenden Orbitale a_{1g}^b , t_{1u}^b und e_g^b sind bei jedem oktaedrischen Übergangsmetallkomplex voll besetzt. Die Besetzung der nichtbindenden t_{2g} -Orbitale und der antibindenden e_g^* -Orbitale variiert von Metall zu Metall.

Hat ein Ligand auch π -Orbitale, so müssen auch deren Wechselwirkungen mit den geeigneten Metallorbitalen

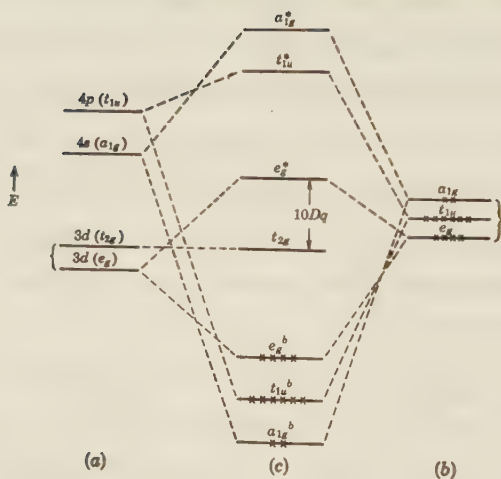


Abb. 10

Qualitatives MO-Diagramm oktaedrischer Komplexe ohne π -Bindungen (a = Metallorbitale, b = Ligandenorbitale, c = Komplexorbitale)

berücksichtigt werden. Betrachten wir die Wechselwirkung der π -Orbitale der Symmetrie t_{2g} , so leuchtet ein, daß besetzte, energetisch tiefer liegende Ligandenorbitale die t_{2g} -Metallorbitale relativ zu den e_g^* -Orbitalen destabilisieren ($\Delta_o = 10 Dq$ also verkleinern), während leere, energetisch höher liegende Liganden- π -Orbitale (π^*) das Gegenteil bewirken. Haben wir leere, antibindende und besetzte, bindende Molekülorbitale im Liganden, wie im CO , CN^- , Pyridin, Pyridin-N-oxid, so ist schwer zu entscheiden, ob die Metall- t_{2g} -Orbitale in Summe stabilisiert oder destabilisiert werden.

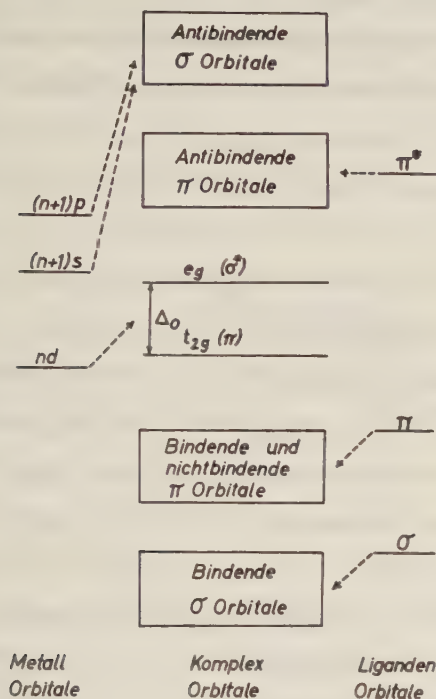


Abb. 11

Schematisches MO-Diagramm oktaedrischer Komplexe mit σ - und π - Bindungen mittels bindender und antibindender Molekülorbitale der Liganden

Im Pyridin-N-oxid liegen jeweils mehrere π - und π^* -Orbitale vor. Die Ligandenorbitale π und π^* der Abbildung 11 stehen im Falle der oktaedrischen Pyridin-N-oxid-Komplexe für die Orbitale, mit denen Metallorbitale in Wechselwirkung treten. Welche Charge-transfer-Übergänge sind möglich? Elektronenübergänge Ligand $\rightarrow$ Metall von den bindenden σ - und π -Orbitalen in die Orbitale t_{2g} und e_g^* , Elektronenübergänge Metall $\rightarrow$ Ligand von den Orbitalen t_{2g} und e_g^* in die antibindenden π -Orbitale.

Welchem dieser möglichen Übergänge sind nun die

Charge-transfer-Banden zwischen 25000 und 30000 cm^{-1} in den Absorptionsspektren der oktaedrischen Pyridin-N-oxid-Komplexe von Mangan-II und Eisen-III zuzuordnen?(Tab. 4)

Tabelle 4

Charge-transfer-Banden

	Maxima(cm^{-1})	ϵ
$[\text{Mn}(3\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_2$	25300 ^{a)}	770
$[\text{Mn}(4\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_2$	25400 ^{a)}	1024
$[\text{Mn}(2\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_2$	26000 ^{a)}	609
$[\text{Mn}(2\text{-Äth})_6] (\text{ClO}_4)_2$	26100 ^{a)}	581
$[\text{Fe}(3\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28200 ^{b)}	1400
$[\text{Fe}(4\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_3$	28400 ^{b)}	2470
$[\text{Fe}(2\text{-Pic})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot (2\text{-Pic})$	28300 ^{c)}	145
	28400 ^{b)}	156
$[\text{Fe}(2\text{-Äth})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot (2\text{-Äth})$	29800 sh ^{c)}	116
$[\text{Fe}(\text{Lut})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{Lut})$	29600 sh ^{c)}	15

a) aufgenommen in 1/5 molarer Lösung des jeweiligen N-Oxids in Nitromethan

b) in Methanol abs.

c) in Äthanol

Übergänge Ligand $\rightarrow$ Metall zu den e_g^* -Orbitalen dürfen ausgeschlossen werden. Wir müßten in diesem Falle nämlich noch eine Bande niedrigerer Wellenzahl beobachten, die einem Übergang zu den energetisch tiefer liegenden

t_{2g} -Orbitalen zuzuordnen wäre [58]. Für Übergänge Metall $\rightarrow$ Ligand, ausgehend von den t_{2g} -Orbitalen, gilt dasselbe. Die bindenden σ -Orbitale liegen energetisch so tief, daß Übergänge von ihnen zu den Metall-d-Orbitalen wesentlich höhere Energien als die gefundenen erforderten. Außerdem haben diese Übergänge, wie C.K. Jorgensen [58] fand, sehr große Intensitäten ($\epsilon > 20000$).

Es bleiben also als mögliche Zuordnungen für die Charge-transfer-Banden in den Spektren der hier betrachteten Komplexe $\pi \rightarrow t_{2g}$ und $e_g^* \rightarrow \pi^*$. Aus den Elektronenspektren sind die Energien bekannt, die für Übergänge zwischen dem höchsten bindenden π -Orbital und den beiden stabilsten antibindenden π -Orbitalen des Pyridin-N-oxids aufzuwenden sind [59]. Sie betragen etwa 35000 cm^{-1} und 45000 cm^{-1} . Bei den alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden werden ähnliche Wellenzahlen gefunden [60,61]. Da aber über die Energien der π - und π^* -Orbitale der N-oxide relativ zu denen der Orbitale $t_{2g}(\pi)$ und $e_g(\sigma^*)$ nichts bekannt ist und bei Charge-transfer-Übergängen auch Abstoßungsenergien in Rechnung gestellt werden müssen, ist von dieser Seite keine Entscheidung zwischen den beiden Charge-transfer-Möglichkeiten zu erwarten. Den besten Hinweis liefert eine Arbeit von Gray und Beach [62] über die Elektronenstruktur oktaedrischer Cyano- und Carbonylkomplexe. Die Autoren ordnen die langwelligste Charge-transfer-Bande in den Spektren der Hexacyanokomplexe von Eisen-II und Kobalt-III (t_{2g}^6) einem Übergang $t_{2g}(\pi) \rightarrow \pi^*$ zu. Die Bande liegt bei 46000 cm^{-1} im $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, bei 49500 cm^{-1} im

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Der Übergang erfordert also beim Kobalt-III-Komplex wegen der höheren Ionisierungsenergie des Elektrons im $t_{2g}(\pi)$ -Orbital eine höhere Energie als beim isoelektronischen Eisen-II-Komplex. Dies ist nach Ansicht der Autoren charakteristisch für einen Elektronenübergang Metall $\rightarrow$ Ligand.

In den Spektren der isoelektronischen Komplexe $[\text{Fe}(\text{N-oxid})_6]^{3+}$ und $[\text{Mn}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ liegt bei gleichen Liganden die Charge-transfer-Bande beim Eisenkomplex stets bei höherer Wellenzahl als beim Mangankomplex. Dürfen wir die Charge-transfer-Banden also einem Elektronenübergang Metall $\rightarrow$ Ligand zuordnen? Es könnte eingewendet werden, daß in den Cyanokomplexen von Kobalt-III und Eisen-II (Elektronenbesetzung t_{2g}^6) der langwelligste Charge-transfer-Übergang von einem $t_{2g}(\pi)$ -Orbital ausgeht, bei den N-oxid-Komplexen von Mangan-II und Eisen-III (Elektronenbesetzung $t_{2g}^3 e_g^2$) aber von einem $e_g(\sigma^*)$ -Orbital. Man darf aber mit Sicherheit annehmen, daß die Ionisierungsenergie eines Elektrons in einem $e_g(\sigma^*)$ -Orbital bei Eisen-III größer als bei Mangan-II ist.

Gray und Beach [62] postulieren auch, daß ein Charge-transfer-Übergang Ligand $\rightarrow$ Metall weniger Energie erfordert, wenn man die positive Ladung des Metalls erhöht. Das wird in der Literatur eindrucksvoll z.B. an den isoelektronischen Komplexpaaren $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ und $[\text{AuCl}_4]^-$ [63], sowie $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ und $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ [58] demonstriert.

Eine Zuordnung $e_g^* \rightarrow \pi^*$ der Charge-transfer-Bande in den Spektren der N-oxid-Komplexe von Mangan-II und Eisen-

III ist zu vertreten.

Was kann man über die relativen Energien der π^* -Akzeptororbitale bzw. der $e_g(\sigma^*)$ -Orbitale in den einzelnen Komplexen voraussagen?

Die Energien der π^* -Orbitale in den freien Pyridin-N-oxiden werden mitbestimmt durch die Stärke der N-O- π -Bindung. Warum?

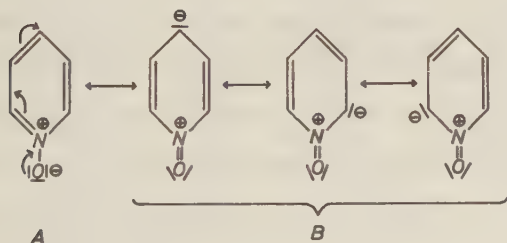


Abb. 12

Elektronenziehende Substituenten am Ring erhöhen die Elektronegativität des Stickstoffs. Diese erhöhte Elektronegativität bewirkt einen größeren Beitrag der Sauerstoff-p-Orbitale am π -System des aromatischen Rings und damit eine höhere N-O-Bindungsordnung. Durch die so ausgebildeten zwitterionischen Strukturen des aromatischen Rings werden die Anregungszustände π^* , an denen diese Strukturen stärker beteiligt sind, stabilisiert [64]. Elektronendrückende Substituenten am Ring, wie Alkylgruppen es sind, erniedrigen den π -Bindungsanteil an der N-O-Bindung und destabilisieren so die π^* -Orbitale. Die N-O-Valenzschwingungsfrequenzen (Tabelle 5) können als Maß für die Größe des N-O- π - Bindungsanteils herangezogen werden.

Tabelle 5

N-O-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Pyridin-N-oxide (CS₂-Lösung [65]) und Wellenzahlen ihrer langwelligsten Elektronenübergänge $\pi \rightarrow \pi^*$ (n-Heptan [61])

	$\nu(\text{N-O})(\text{cm}^{-1})$	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3})$
Pyridin-N-oxid	1264	35,6
2-Picolin-N-oxid	1261	36,1
3-Picolin-N-oxid	1283 ^{a)}	35,4
4-Picolin-N-oxid	1261	35,1
2-Äthylpyridin-N-oxid	1252 ^{b)}	36,2 ^{b)}
2,6-Lutidin-N-oxid	1255	36,65

a) 3-Picolin-N-oxid kommt unter den hier betrachteten alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden wahrscheinlich die höchste Valenzschwingungsfrequenz zu. Der gefundene Wert von 1283 cm⁻¹ kann nach Shindo [65] nur dadurch erklärt werden, daß die N-O-Valenzschwingung mit einer anderen Schwingung gekoppelt ist.

b) eigene Messung

Schließt man aus der Größe des π -Bindungsanteils in der N-O-Funktion auf die Stabilität der π^* -Orbitale, ordnen sich die N-oxide nach abnehmender Stabilität ihrer π^* -Orbitale wie folgt an:

Pyridin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid ~ 4-Picolin-N-oxid ~
2-Picolin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid ~ 2,6-Lutidin-N-oxid

Ein direkteres Maß für die Stabilität der π^* -Orbitale sind die Wellenzahlen der Elektronenübergänge $\pi \rightarrow \pi^*$, weil gewöhnlich das Akzeptororbital π^* umso stabiler ist, je kleiner die Wellenzahl des Übergangs ist. Nach abnehmender Stabilität des energetisch tiefstliegenden π^* -Orbitals(aus den Wellenzahlen $\pi \rightarrow \pi^*$ der Tabelle 5) ergibt sich die N-oxid-Reihe:

4-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid > Pyridin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid ~ 2-Äthylpyridin-N-oxid > 2,6-Lutidin-N-oxid

Neben dem indirekten Einfluß über die N-O- π -Bindung müssen die Alkylsubstituenten demnach noch einen direkten, dem indirekten entgegengesetzten, Einfluß auf die Energie der π^* -Orbitale haben, der im Falle des 3- und 4-Picolin-N-oxids überwiegt. Die Natur der direkten Wirkung ist nicht bekannt. Man weiß lediglich, daß Alkylsubstituenten an aromatischen Ringen die längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption bathochrom verschieben, was wahrscheinlich auf die Stabilisierung des π^* -Akzeptororbitals zurückzuführen ist.

Herlocker, Drago und Meek [31] postulieren für dasjenige N-oxid mit den stabilsten π^* -Orbitalen den höchsten Rückbindungsanteil(Überlappung geeigneter π^* -Orbitale des N-oxids mit Metall- t_{2g} - und eventuell p-Orbitalen) in seinen Komplexen. Nach der Höhe des Rückbindungsanteils ergibt sich demnach die Reihe:

4-Picolin-N-oxid ~ 3-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid ~ 2-Äthylpyridin-N-oxid > 2,6-Lutidin-N-oxid .

(Erwähnenswert ist, daß in der Literatur gegensätzliche

Meinungen darüber vertreten werden, ob 3-Picolin(nicht N-oxid) oder 4-Picolin in Übergangsmetallkomplexen grössere π - Akzeptorfähigkeit besitzt [66,67] .)

Leider kann ohne ausführliche theoretische Behandlung des Problems nichts über die Symmetrien der π^* -Orbitale ausgesagt werden. Daher ist auch keine Vorhersage möglich, welche π^* -Orbitale mit den Metallorbitalen in Wechselwirkung treten können und zu welchen Komplex- π^* -Orbitalen Charge-transfer-Übergänge symmetrieeerlaubt sind.

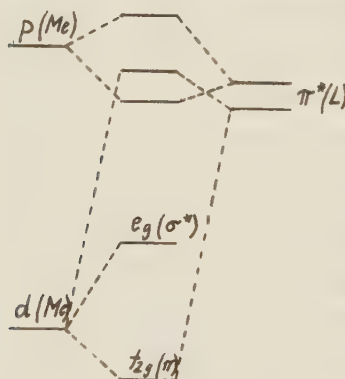


Abb. 13

In Abbildung 13 sind schematisch die aus der Überlappung $\pi^*(L)$ der Metall-d- und p-Orbitale mit geeigneten π^* -Orbitalen der N-oxide resultierenden π^* -Komplexorbitale wiedergegeben.

In den N-oxid-Komplexen von Mangan-II und Eisen-III sind nur schwache Rückbindungen zu erwarten, an denen in erster

Linie die Metall- t_{2g} -Orbitale und kaum die p-Orbitale beteiligt sein dürften, weil letztere bereits σ -Bindungen betätigen.

Vor einem Vergleich der Wellenzahlen der Charge-transfer-Übergänge $e_g^* \rightarrow \pi^*$ müssen wir noch die relativen Energien der $e_g(\sigma^*)$ -Orbitale betrachten. Teilt man die N-oxide nach ihrer σ -Donatorstärke ein, ergibt sich die

Reihe: 2,6-Lutidin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid ~ 4-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid.

Je stärker die σ -Bindungen im Komplex sind, desto höhere Energie haben die Orbitale $e_g(\sigma^*)$. Es ist jedoch zu bedenken, daß die ersten drei N-oxide obiger Reihe je nach der Größe des Metallions aus sterischen Gründen schwächere σ -Bindungen ausbilden werden, als nach ihrer Basizität zu erwarten ist. Das gilt vor allem für die N-oxid-Komplexe des Mangan-II. Hier dürften die $e_g(\sigma^*)$ -Orbitale der einzelnen Komplexe sehr ähnliche Energien haben.

Dadurch eignen sich die Mangankomplexe besonders gut zum Vergleich der Wellenzahlen ihrer Charge-transfer-Übergänge $e_g^* \rightarrow \pi^*$. Hinsichtlich des Akzeptororbitals π^* sind drei Möglichkeiten zu diskutieren:

1. Das π^* -Akzeptororbital ist im Sinne einer Wechselwirkung Metall-Ligand nichtbindend: In diesem Falle würden die Energiedifferenzen π^* minus e_g^* von den Energien der π^* -Orbitale bestimmt, deren Stabilität gegenüber den freien N-oxiden unverändert ist. Die N-oxide wären nach der Größe der Wellenzahlen der Übergänge $e_g^* \rightarrow \pi^*$ in ihren Mangankomplexen wie folgt anzuordnen:

2-Äthylpyridin-N-oxid ~ 2-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid > 4-Picolin-N-oxid.

2. Das π^* -Akzeptororbital resultiert aus der Wechselwirkung geeigneter $\pi^*(L)$ -Orbitale mit Metall- t_{2g} -Orbitalen (Abbildung 13): $\pi^*(\text{Komplex})$ ist relativ zu $\pi^*(\text{Ligand})$ umso instabiler, je stärker diese Wechselwirkung war. Nach dem Postulat, daß das N-oxid mit den stabilsten π^* -Orbitalen

den höchsten Rückbindungsanteil aufweist, resultiert eine Nivellierung der Energien der π^* -Akzeptororbitale.

3. Das π^* -Akzeptororbital resultiert aus der Wechselwirkung geeigneter $\pi^*(L)$ -Orbitale mit relativ weniger stabilen Metall-p-Orbitalen: In diesem Falle ergibt sich die gleiche N-oxid-Reihe wie bei der 1. Möglichkeit. Die Unterschiede zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Übergänge $e_g^* \rightarrow \pi^*$ sollten jedoch größer sein als dort.

Nach den Wellenzahlen der Tabelle 4 scheint am wahrscheinlichsten zu sein, daß das Akzeptororbital der Charge-transfer-Übergänge $e_g^* \rightarrow \pi^*$ in den Komplexen $[\text{Mn}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ ein im Sinne einer Wechselwirkung Metall-Ligand nichtbindendes π^* -Orbital ist. Vermutlich gilt dies auch für die Eisenkomplexe.

2213 Elektronenspektren der Kobaltkomplexe

Die Elektronenspektren wurden in 1/5 molaren Lösungen des jeweiligen N-oxids in Nitromethan aufgenommen. Der Vergleich dieser Spektren mit den in Acetonitril gemessenen zeigt, daß bei allen Pyridin-N-oxid-Komplexen des Kobalts in Acetonitril zumindest ein teilweiser Ligandenaustausch durch Lösungsmittelmoleküle stattfindet. In 1/5 molaren Lösungen des jeweiligen N-oxids in Acetonitril ist dies nur noch in geringem Ausmaß bei den Komplexen von 2-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid der Fall. Der Ligandenaustausch ist an der kurzwelligen Verschiebung gegenüber den in Nitromethan (Tabelle 6) ge-

messenen Werten zu erkennen. Diese Werte dürfen Anspruch auf Exaktheit erheben, denn die sehr schwache Koordinationsfähigkeit des Nitromethans, sowie der in allen Fällen mindestens zehnfache Überschuß an freiem N-oxid schließen Solvolysereaktionen wohl sicher aus. Die für den Komplex $[\text{Co}(\text{Pyridin-N-oxid})_6]^{2+}$ in Acetonitril [19] bzw. Dimethylformamid [27] gemessenen spektralen Daten dürften zweifelhaft sein, wie auch bereits von anderer Seite festgestellt wurde [31]. Leider konnte das Elektronenspektrum des $[\text{Co}(\text{Pyridin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes nicht in Nitromethan aufgenommen werden.

Die von $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhältlichen Mengen reichten für ein Absorptionsspektrum leider nicht aus.

Kobalt-II ist ein d^7 -Ion. Bei schwachem, oktaedrischem Ligandenfeld - bei den Komplexen $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ bestimmt gegeben - ergibt sich die Orbitalbesetzung der Abbildung 14.

Es liegen also drei ungepaarte Elektronen vor, was einen Quartett-Grundterm ergibt. Die im freien Kobalt-II-Ion vorhandenen Quartetterme ^4F und ^4P spalten unter dem Einfluß des oktaedrischen Ligandenfeldes in der in Abbildung 15 gezeigten Weise auf. Es sind also drei Elektronenübergänge vom Grundterm $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ zu den angeregten Termen $^4\text{T}_{2g}$, $^4\text{A}_{2g}$ und $^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ zu erwarten.

Im Absorptionsspektrum des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ wird eine Bande bei 8350 cm^{-1} dem Übergang $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, eine Doppelbande mit Zentrum 20000 cm^{-1} dem Übergang $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow$

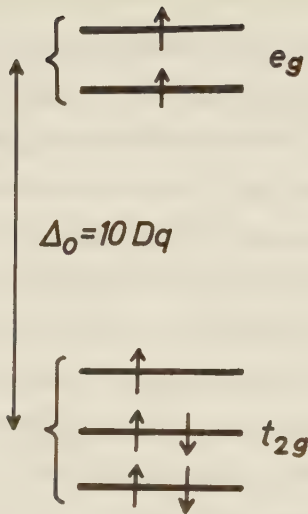
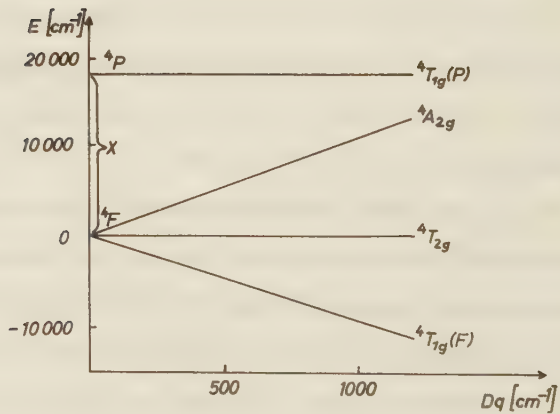


Abb. 15



${}^4T_{1g}(P)$ zugeordnet. Dem Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, der nach Koide[68] einen Zweielektronensprung darstellt und deshalb geringe Intensität haben sollte, kann bei wenigen oktaedrischen Kobalt-II- Komplexen eine Absorptionsbande

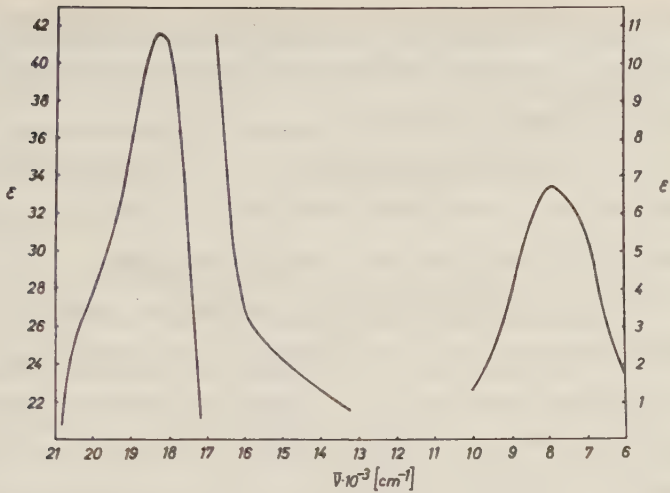


Abb. 16 Elektronenspektrum des $[\text{Co}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ in 1/5 m Lösung des 3-Picolin-N-oxids in Nitromethan (für mittleren Kurvenast gilt die rechte ϵ -Skala)

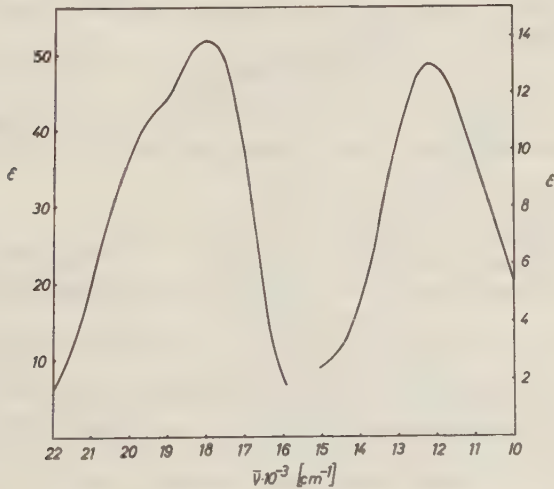


Abb. 17 Elektronenspektrum des $[\text{Co}(\text{2-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2$ in 1/5 m Lösung des 2-Picolin-N-oxids in Nitromethan

zugeordnet werden. Meist wird diese - im Aquokomplex bei 17850 cm^{-1} erwartet - durch den langwelligen Ausläufer der 20000 cm^{-1} -Bande verdeckt.

Die Absorptionsspektren von $[\text{Co}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$ (Abb. 16) und $[\text{Co}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$ zeigen große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Aquokomplexes. Die Banden im sichtbaren Spektralbereich laufen bei diesen beiden N-oxid-Komplexen nach der langwelligen Seite nicht wie eine Gaußsche Fehlerkurve (die Form der idealen Absorptionsbande) aus (Abb. 16). Der scharfe Knick bei etwa 16000 cm^{-1} weist auf eine verborgene Bande sehr geringer Intensität hin (Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$).

Anders dagegen die Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{2-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$ (Abb. 17) und $[\text{Co}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_6]^{2+}$. Sie zeigen eine mit Sicherheit dem Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ zuzuordnende Bande nicht, dagegen ist die Bande bei 12200 cm^{-1} zweifellos dem Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ zuzuordnen. Damit wird bereits darauf hingewiesen, daß die beiden letztgenannten Komplexe einen außergewöhnlich niedrigen Dq-Wert besitzen (siehe Abb. 15).

Schwierig zu interpretieren ist das Spektrum des als Festkörper nach der Formel $[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tetraedrisch oder verzerrt tetraedrisch bzw. nach der Formel $[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ verzerrt oktaedrisch (tetragonale Symmetrie) aufgebauten Komplexes. Es darf angenommen werden, daß in einer Lösung mit zehnfachem Überschuß an freiem Liganden der Komplex $[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ vorliegt, dem, wenn nicht ku-

bische, so doch tetragonale Symmetrie zukommt. Freilich weist die ungewöhnlich hohe Intensität des Bandensystems mit Zentrum bei 18600 cm^{-1} darauf hin, daß auch die tetraedrische Einheit $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ in der Lösung vorliegt.

Die in den Spektren vieler oktaedrischer Kobalt-II-Komplexe, so auch bei den N-oxid-Komplexen auftretende Doppelbande mit Zentrum zwischen 18500 und 19500 cm^{-1} kommt nach Koide [68] durch Aufspaltung des ${}^4T_{1g}(\text{P})$ -Terms auf Grund von Spin-Bahn-Kopplung zustande. Eine ähnliche Aufspaltung der ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ -Bande resultierte nach Ballhausen und Jorgensen [69] jedoch auch bei tetragonaler Symmetrie des Komplexes, die bei $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ möglich ist.

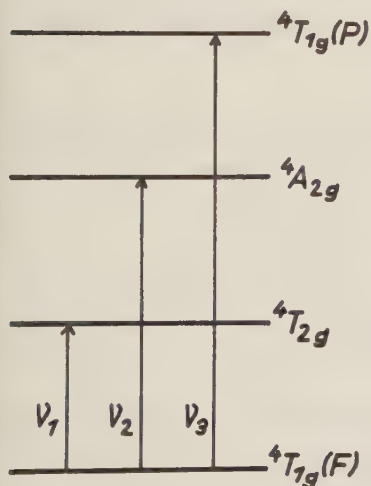


Abb. 18

Abbildung 18 zeigt die vier Spektraltermen bei schwachem, oktaedrischem Feld und die zwischen ihnen möglichen Elektronenübergänge.

Die Energien der Terme ergeben sich aus der Theorie:

$$E({}^4T_{2g}) = 2 Dq$$

$$E({}^4A_{2g}) = 12 Dq$$

Die Energien der beiden ${}^4T_{1g}$ -Terme ergeben sich a.d. Matrix:

$$\begin{vmatrix} -6 Dq - E & 4 Dq \\ 4 Dq & x - E \end{vmatrix} = 0$$

$$x = {}^4P - {}^4F (\text{siehe Abb. 15})$$

Allgemein geschrieben lautet diese Matrix nach Jorgensen [70] :

$$\begin{vmatrix} E_{11} - E & E_{12} \\ E_{21} & E_{22} - E \end{vmatrix}$$

mit den Lösungen:

$$E = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{11} - E_{22}}{2}\right)^2 + E_{12}^2}$$

Für die beiden ${}^4T_{1g}$ -Terme ergibt sich demnach:

$$E = \frac{-6 Dq + x}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{-6 Dq - x}{2}\right)^2 + 16 Dq^2}$$

$$E({}^4T_{1g}(F)) = -3 Dq + x/2 - \sqrt{(-3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

$$E({}^4T_{1g}(P)) = -3 Dq + x/2 + \sqrt{(-3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

Für die Elektronenübergänge der Abbildung 18 ergeben sich die Energien:

$$v_1 ({}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}) \\ v_1 = 5 Dq - x/2 + \sqrt{(-3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

$$v_2 ({}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}) \\ v_2 = 15 Dq - x/2 + \sqrt{(-3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

$$v_3 ({}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)) \\ v_3 = 2 \sqrt{(-3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

Sind zwei der drei v -Werte bekannt, d.h. können zwei Banden im Spektrum eindeutig zugeordnet werden, können mittels der obigen Gleichungen die Kristallfeldparameter Dq und x berechnet werden.

Tabelle 6

Elektronenspektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ (1/5 molare Lösung des jeweiligen N-oxids in Nitromethan)

N-oxid	Maxima (cm^{-1})	ϵ	Zuordnung
2-Picolin-N-oxid	6600 sh	3,9	?
	12200	13	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
	18000	52	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	19500 sh	40	
2-Äthylpyridin-N-oxid	12200	10,7	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
	18100	53	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	19200 sh	43,5	
3-Picolin-N-oxid	7900	6,7	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
	18300	41,5	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	19400 sh	31,5	
4-Picolin-N-oxid	7950	6,6	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
	18200	43	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	20400	36,5	
2,6-Lutidin-N-oxid	5800 sh	15	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{?})$
	11750	18	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
	17800	150	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	19400 sh	107	

Tabelle 7

Kristallfeldparameter der Komplexe $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$

	Dq (cm^{-1})	$x(\text{cm}^{-1})$ $E(^4\text{P}) - E(^4\text{F})$	$\beta = \frac{x(\text{Komplex})}{x(\text{fr. Ion})}$
2-Picolin-N-oxid	657	14057	0,966
2-Äthylpyridin-N-oxid	657	13951	0,958
3-Picolin-N-oxid	898,5	12035	0,827
4-Picolin-N-oxid	906	12450	0,855
2,6-Lutidin-N-oxid	633	14097	0,968

$x(\text{freies, gasförmiges Ion}) = 14560 \text{ cm}^{-1} [71]$

Zur Berechnung der Parameter x und Dq der Tabelle 7 wurden für die 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe die Frequenzen ν_1 und ν_3 , für die übrigen Komplexe die Frequenzen ν_2 und ν_3 herangezogen (Tabelle 6). ν_3 ergibt sich dabei als algebraisches Mittel der Frequenzen der Doppelbande.

x , der Termabstand zwischen ^4F und ^4P , ist streng proportional dem interelektronischen Abstößungsparameter $B(x = 15 B)$. Beide Parameter drücken damit die Energieunterschiede zwischen Russell-Saunders-Termen der gleichen Spinmultiplizität aus. Man findet nun in Komplexen einen niedrigeren Wert für x bzw. B als im freien Ion. Diese Erniedrigung ist ein ungefähres Maß für den kovalenten Anteil an der Bindung Metall-Ligand. Je nach Ausmaß der Orbitalüberlappungen wird nämlich die Elektronendichte am Metall mehr oder weniger erniedrigt und damit die gegen-

seitige Abstoßung der Metall-d-Elektronen herabgesetzt.

In der spektrochemischen Reihe sind die Liganden gleichgebauter Komplexe nach der Größe der Dq-Werte, in der nephelauxetischen Reihe nach der Größe von β , dem Quotienten der Termabstände x im Komplex und im freien Ion, angeordnet.

Für die Liganden der Komplexe $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ ergibt sich aus den Dq-Werten der Tabelle 7 die spektrochemische Reihe: 4-Picolin-N-oxid $>$ 3-Picolin-N-oxid $\gg$ 2-Picolin-N-oxid $\sim$ 2-Äthylpyridin-N-oxid $>$ 2,6-Lutidin-N-oxid.

In der nephelauxetischen Reihe ergibt sich die folgende Anordnung: 3-Picolin-N-oxid $>$ 4-Picolin-N-oxid $\gg$ 2-Äthylpyridin-N-oxid $\sim$ 2-Picolin-N-oxid $\sim$ 2,6-Lutidin-N-oxid.

Vergleicht man die Dq-Werte der Tabelle 7 für die Komplexe $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ mit den Dq-Werten der entsprechenden Nickelkomplexe (Tabelle 11 auf Seite 60), stellt man fest, daß die Werte der 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe bei Kobalt um etwa 100 cm^{-1} höher sind als bei Nickel (wie das bei vielen Komplexen der Fall ist), die Dq-Werte der 2-Picolin-N-oxid- und 2-Äthylpyridin-N-oxid-Komplexe bei Kobalt aber um etwa 120 cm^{-1} niedriger sind als bei Nickel. Die einzige plausible Erklärung dafür wäre, daß die durch ihre Alkylgruppen in 2-Stellung sterisch gehinderten N-oxide an das gegenüber dem Nickel-II-Ion etwas größere Kobalt-II-Ion nicht genügend nahe herankommen, um ihre Coulombschen Abstoßungskräfte, die Dq proportional sind, voll zu entfalten.

Die x -Werte der Tabelle 7 zeigen an, daß zwischen

2-Picolin-N-oxid bzw. 2-Äthylpyridin-N-oxid bzw. 2,6-Lutidin-N-oxid und dem Kobalt-II-Ion praktisch nur Ionen-Dipol-Beziehungen bestehen. In den 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexen aber darf ein gewisser kovalenter Bindungsanteil angenommen werden.

Aus der Gleichung $\nu_1 = \nu_2 - 10 Dq$ kann für die 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe ν_2 , für die übrigen Komplexe ν_1 berechnet werden. Es ergeben sich folgende Werte:

$[\text{Co}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$	$\nu_2 = 16885 \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$	$\nu_2 = 17010 \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{2-Picolin-N-oxid})_6]^{2+}$	$\nu_1 = 5630 \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_6]^{2+}$	$\nu_1 = 5630 \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$	$\nu_1 = 5420 \text{ cm}^{-1}$

Eine dem Übergang $\nu_2 (^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g})$ zuzuordnende Bande wird in den Spektren der 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe nicht gefunden. Ihr Vorhandensein wird lediglich durch die Struktur der ν_3 -Bande angedeutet.

Das Auffinden einer dem Übergang $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(\nu_1)$ zuzuordnenden Bande wird in den Spektren der übrigen N-oxid-Komplexe dadurch unmöglich gemacht, daß Nitromethan ab etwa 5500 cm^{-1} stark zu absorbieren beginnt. Außerdem liefert die Lichtquelle in diesem Spektralbereich nicht mehr genügend Intensität. Das Spektrum des 2-Picolin-N-oxid-Komplexes zeigt einen zu langen Wellen hin ansteigenden Kurvenast mit einer Schulter bei 6600 cm^{-1} , das Spektrum des 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexes eine Bande mit einem gerade noch erkennbaren Maximum bei 5000 cm^{-1} und einer Schulter bei 5800 cm^{-1} , die wahrscheinlich dem Über-

gang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ zugeordnet werden kann. Das Maximum bei 5000 cm^{-1} aber wird einem Übergang der tetraedrischen Einheit $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ zugeordnet.

Daß $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ neben $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ in Nitromethan vorliegt, wird, wie bereits erwähnt, dadurch angedeutet, daß die Bande im sichtbaren Spektralbereich etwa dreimal größere Intensität aufweist als die entsprechenden Banden der übrigen N-oxid-Komplexe. Die Intensität der sichtbaren Bande ist ja, wie Carlin [72] betont, das beste Kriterium für die Stereochemie der Kobaltkomplexe, während das die Farbe der Komplexe nicht unbedingt ist. So sind in der Tat die meisten oktaedrischen Kobalt-II-Komplexe rosa und die meisten tetraedrischen Komplexe blau, Kobalt-II-Dipivaloylmethanid aber z.B. ist rosa und tetraedrisch aufgebaut [73] .

Der Molarextinktionskoeffizient von 150 der 17800 cm^{-1} -Bande im $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ ist für einen tetraedrischen Kobalt-II-Komplex sehr niedrig. Die Tetrahalogenokomplexe des Kobalt-II weisen bei ihren entsprechenden Banden ϵ_{max} -Werte zwischen 500 und 1500 auf [74]. Beim $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ allerdings finden Cotton und Mitarbeiter [74] für die Bande im sichtbaren Spektralbereich nur ein ϵ_{max} von 150. Die Autoren machen für den niedrigen ϵ -Wert einen mit in der Lösung anwesenden oktaedrischen Komplex verantwortlich, dessen Absorptionsbande etwa gleiche Wellenzahl, aber ein wesentlich niedrigeres ϵ als diejenige des tetraedrischen Komplexes haben sollte. Für das Paar $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ und $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$

gilt wohl dasselbe.

Möglicherweise dissoziieren auch die oktaedrischen Komplexe des 2-Picolin-N-oxids und des 2-Äthylpyridin-N-oxids in geringem Maße in tetraedrische Komplexe, denn die ϵ -Werte der 18000 cm^{-1} -Bande sind höher als bei den 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexen. Das Gegenteil aber sollte der Fall sein, unterstellt man die Richtigkeit der umstrittenen Ansicht einiger Autoren, daß die Molarextinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden ein Maß für den kovalenten Anteil der Bindungen Metall-Ligand sind.

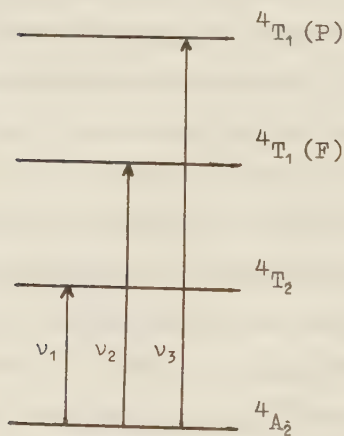


Abb. 19

Abbildung 19 zeigt die Spektralterme des tetraedrisch koordinierten Kobalt-II und die möglichen Elektronenübergänge. Die Anordnung der von $4F$ abgeleiteten Energieniveaus ist umgekehrt als beim oktaedrischen Kobalt-II.

Die Energiematrix für die beiden $4T_1$ -Terme lautet bei tetraedrischem Feld nach Tanabe und Sugano [75] :

$$\begin{vmatrix} -2 Dq - 3 B - E & 6 B \\ 6 B & 8 Dq - 12 B - E \end{vmatrix} = 0$$

Für $E(4T_1(F), 4T_1(P))$ ergeben sich die Lösungen:

$$E = 3 Dq - 15/2 B \pm \sqrt{(-5 Dq + 9/2 B)^2 + 36 B^2}$$

Die Energien der beiden anderen Terme sind:

$$E(^4T_2) = - 2 Dq - 15 B$$

$$E(^4A_2) = - 12 Dq - 15 B$$

Für die Elektronenübergänge der Abbildung 19 ergeben sich die Frequenzen:

$$\nu_1 = 10 Dq$$

$$\nu_{2,3} = 15 Dq \pm 15/2 B \mp \sqrt{(- 5 Dq + 9/2 B)^2 + 36 B^2}$$

ν_1 ergibt also direkt Dq . Leider ist die dem Übergang $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ zuzuordnende Bande wegen des kleinen Dq -Wertes tetraedrischer Komplexe im infraroten Spektralbereich bei etwa 3000 cm^{-1} zu erwarten und wird dort praktisch nie, so auch hier, nicht gefunden.

Die Parameter Dq und B werden daher aus ν_2 (5000 cm^{-1}) und ν_3 (17800 cm^{-1}) berechnet. Für $[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ ergeben sich:

$$Dq = 283,5 \text{ cm}^{-1}, B = 953 \text{ cm}^{-1}, \beta = \frac{B(\text{Komplex})}{B(\text{fr. Ion})} = 0,98$$

$$(B(\text{freies, gasförmiges Ion}) = 972 \text{ cm}^{-1} [76])$$

Auch für den tetraedrischen 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex ergibt sich also ein sehr niedriger kovalenter Bindungsanteil.

Für Komplexe mit dem gleichen Liganden fordert die Theorie: $Dq_{\text{oht}} = 9/4 Dq_{\text{tet}}.$ Aus dem obigen Dq -Wert für $[\text{Co}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ ergibt sich nach dieser Beziehung ein Dq -Wert von 638 cm^{-1} für den oktaedrischen Komplex, der ausgezeichnet mit dem Wert der Tabelle 7 (633 cm^{-1}) übereinstimmt.

Die in den Absorptionsspektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ im nahen UV auftretenden Charge-transfer-

Banden konnten in 1/5 molaren Lösungen des jeweiligen N-oxids in Nitromethan nicht zuverlässig registriert werden, da das Lösungsmittel ab etwa 27000 cm^{-1} stark zu absorbieren beginnt. Es müssen deshalb die in 1/5 molaren Lösungen der N-oxide in Acetonitril gemessenen Charge-transfer-Banden herangezogen werden:

$$[\text{Co}(\text{2-Picolin-N-oxid})_6]^{2+} \quad 27400\text{ cm}^{-1} (\epsilon = 279,5)$$

$$[\text{Co}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_6]^{2+} \quad 27400\text{ cm}^{-1} (\epsilon = 265)$$

$$[\text{Co}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6]^{2+} \quad 26100\text{ cm}^{-1} (\epsilon = 457)$$

Auch diese Banden können wahrscheinlich (wie in [77]) Übergängen Metall-Ligand $e_g^* \rightarrow \pi^*$ (siehe Abschnitt 2212) zugeordnet werden.

2214 Elektronenspektren der Chromkomplexe

Nach dem Lochformalismus weist die d^3 -Konfiguration des Chrom-III-Ions, abgesehen von Vorzeichenänderungen der Terme, im Kristallfeld das gleiche Verhalten wie die $d^{10-3} = d^7$ -Konfiguration des Kobalt-II-Ions auf. Denn Kobalt-II hat in der $3d$ -Schale genau so viele Löcher (die wie Positronen behandelt werden) wie Chrom-III Elektronen.

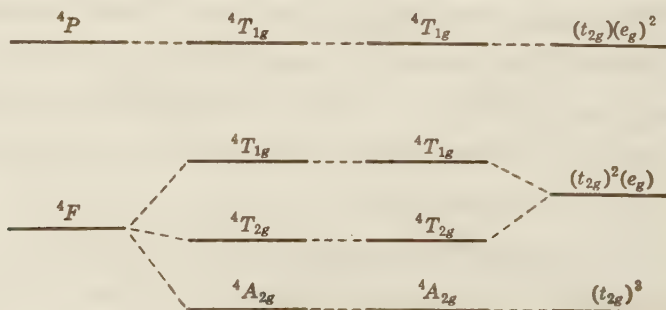
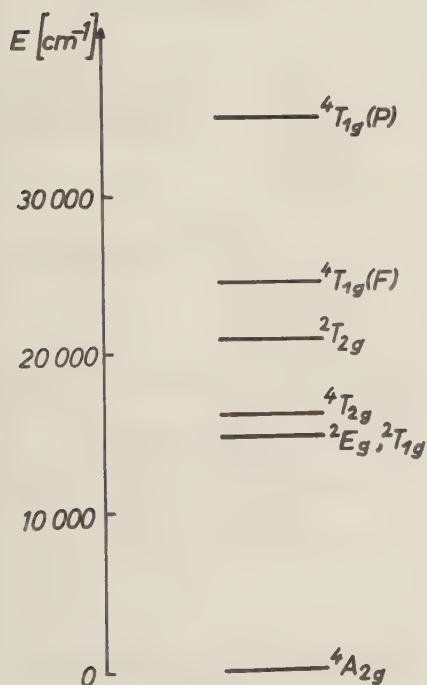


Abb.
20

Abbildung 20 zeigt das Termschema der Quartetterme des Chrom-III bei oktaedrischem Feld. Der Vergleich mit dem entsprechenden Termschema des Kobalt-II(Abb. 18) zeigt, daß die vom 4F -Term des freien Ions abgeleiteten Terme bei Chrom-III umgekehrt angeordnet sind als bei Kobalt-II.

Von der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^3$ leiten sich auch noch die Dubletterme 2E_g , $^2T_{1g}$ und $^2T_{2g}$ her. Nach A.D. Liehr [76] ergibt sich für einen d^3 -Komplex oktaedrischer Symmetrie ($Dq = 1500 \text{ cm}^{-1}$, $B = 680 \text{ cm}^{-1}$) unter Einschluß einiger Dubletterme das Energieschema der Abbildung 21.

Abb. 21



Die Abbildungen 22 u. 23 zeigen die Absorptionsbanden der Komplexe $[\text{Cr}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6]^{3+}$ im sichtbaren Spektralbereich. Eine dem Übergang $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ zuzuordnende Bande - bei etwa 35000 cm^{-1} erwartet - kann wegen der Absorption des Lösungsmittels und der N-oxide in diesem Bereich nicht beobachtet werden.

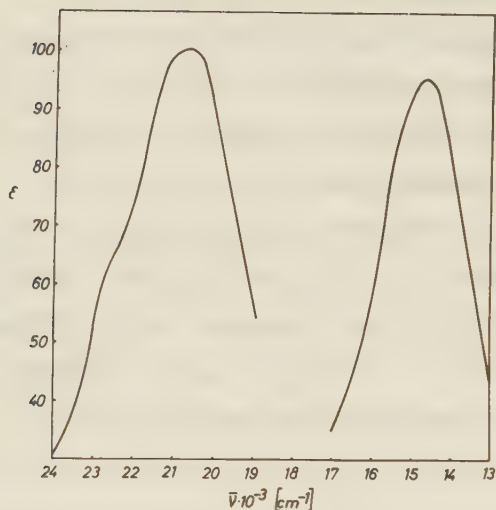


Abb. 22

Elektronenspektrum
des $[\text{Cr}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3$
in 1/5 m Lösung des
3-Picolin-N-oxids
in Acetonitril

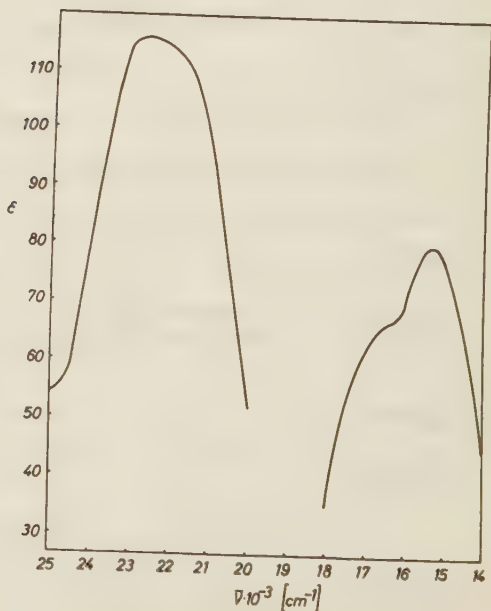


Abb. 23

Elektronenspektrum
des $[\text{Cr}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3$
in 1/5 m Lösung des
4-Picolin-N-oxids
in Nitromethan

Tabelle 8

Elektronenspektren der Komplexe $[\text{Cr}(\text{N-oxid})_6]^{3+}$ (1/5 molare Lösung des jeweiligen N-oxids in Nitromethan bzw. Acetonitril)

N-oxid	Maxima (cm^{-1})	ϵ	Zuordnung
3-Picolin-N-oxid (Acetonitril)	14700 20800 23000 sh 28600	95 100 53 230	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}(?)$ C.T.
4-Picolin-N-oxid (Acetonitril)	15250 16250 sh 22600	79 63 119	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g, {}^2\text{T}_{1g}(?)$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
(Nitromethan)	15300 16300 sh 22600	80 67 117	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g, {}^2\text{T}_{1g}(?)$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
2,6-Lutidin-N-oxid (Nitromethan)	16800 23600	0,5 0,6	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$

Es kann nicht ohne weiteres entschieden werden, ob die Schultern der Absorptionsbanden des 4-Picolin-N-oxid-Komplexes(Abb. 23) auf Übergänge vom Quartettgrundterm zu Dublettermen oder aber auf die Aufspaltung der von der angeregten Konfiguration $(t_{2g})^2(e_g)$ sich ableitenden Quartetterme durch Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen sind.

Eine exakte Ermittlung der Kristallfeldparameter Dq und x ist deshalb für den 4-Picolin-N-oxid-Komplex und - wegen der sehr breiten Banden- für den 2,6-Lutidin- N-oxid-Komplex nicht möglich.

Nach den Energien der Quartetterme bei mittelstarkem oktaedrischem Feld [78]

$$E(^4A_{2g}) = - 12 Dq$$

$$E(^4T_{2g}) = - 2 Dq$$

$$E(^4T_{1g}) = \begin{vmatrix} 6 Dq - E & 4 Dq \\ 4 Dq & x - E \end{vmatrix} = 0$$

ergibt sich für den langwelligsten Übergang $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ die Wellenzahl $10 Dq$. Kann diesem Übergang im Spektrum eine Bande zugeordnet werden, ergeben sich Dq und damit die spektrochemische Reihe der Liganden ohne jede Rechnung. Trotz der Zuordnungsproblematik beim 4-Picolin-N-oxid-Komplex lautet die spektrochemische Reihe zweifellos:
 2,6-Lutidin-N-oxid > 4-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid.
 Die erste Stelle des 2,6-Lutidin-N-oxids läßt erkennen, daß dieses in der Bindung gegenüber dem relativ kleinen Chrom-III durch seine zwei Methylgruppen nicht oder kaum behindert wird, während das gegenüber Kobalt-II offenbar in erheblichem Maße der Fall ist.

Bei den Chromkomplexen kann mit einem beträchtlichen kovalenten Anteil an der Metall-Sauerstoff-Bindung gerechnet werden, denn für den 3-Picolin-N-oxid-Komplex ergibt die Rechnung- deren Ausführung im vorhergehenden Abschnitt ausführlich behandelt wurde- einen β -Wert von 0,67 (und für ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ die Wellenzahl 32600 cm^{-1}). σ - und π -Bindung beeinflussen die Größe Dq in entgegengesetzter Richtung. π - Bindungsanteile- bei den 3- und 4-Picolin- N-oxid-Komplexen zu erwarten- bewirken allenfalls eine Nivellierung der Dq-Werte, denn die N-oxide ordnen sich in der spektrochemischen Reihe nach ihrer σ -Donatorstärke an (pK_a -Werte: 2,6-Lutidin-N-oxid 1,60 , 4-Picolin-N-oxid 1,29 , 3-Picolin-N-oxid 1,08 [34]).

Keine Erklärung kann für die ungewöhnlich niedrige Intensität der d-d-Übergänge im $[\text{Cr}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_6]^{3+}$ gegeben werden, die den Komplex wie die Hexakis(2,6-Lutidin-N-oxid)-Komplexe von Kobalt-II, Nickel-II und Eisen-III farblos erscheinen lassen. Es soll nur erwähnt werden, daß auch der Aquokomplex des Vanadin-II(d^3) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in seinen d-d-Banden nur Extinktionskoeffizienten von etwa 0,5 zeigt [79,80] .

Eine Charge-transfer-Bande konnte nur im Spektrum des $[\text{Cr}(3\text{-Picolin-N-oxid})_6]^{3+}$ gefunden werden. Die Spektren der beiden anderen Komplexe weisen unter 29500 cm^{-1} , wo Acetonitril zu absorbieren beginnt, keine Bande auf. Die Charge-transfer-Bande des 3-Picolin-N-oxid-Komplexes kann nur einem Elektronenübergang Ligand $\rightarrow$ Metall($\pi \rightarrow t_{2g}$) (siehe Abschnitt 2212) zugeordnet werden: Chrom-III hat im

Grundzustand unbesetzte e_g^* -Orbitale. Ein Übergang $e_g^* \rightarrow \pi^*$, wie für den entsprechenden Eisen-III-Komplex postuliert, ist also nicht möglich. Für einen Übergang $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ aber ist die gefundene Wellenzahl 28600 cm^{-1} zu klein (zum Vergleich: $e_g^* \rightarrow \pi^*$ bei $[\text{Fe}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6]^{3+}$ 28200 cm^{-1}).

2215 Elektronenspektren der Nickelkomplexe

Nickel-II hat die Elektronenkonfiguration $3d^8$. Das Termschema für die Tripletterme bei oktaedrischer Koordination zeigt Abbildung 24.

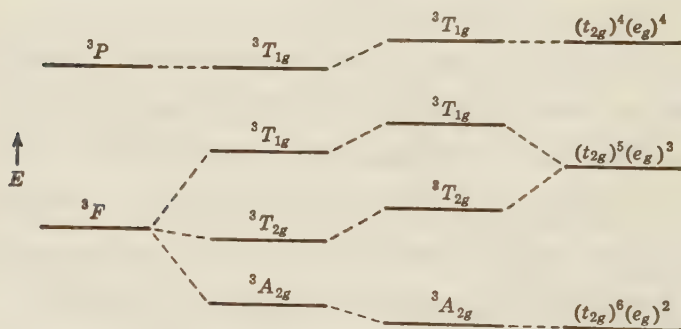


Abb. 24

Danach sind drei spinerlaubte Übergänge vom Grundterm ${}^3A_{2g}$ zu den drei angeregten Termen ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F)$ und ${}^3T_{1g}(P)$ möglich. Im Hexaquokomplex z.B. entsprechen diesen drei Übergängen Banden bei 8500 cm^{-1} , 13500 cm^{-1} , 15400 cm^{-1} und 25300 cm^{-1} [81]. Die mittlere Bande ist also aufgespalten. Zwei Ursachen für diese Aufspaltung werden ange-

führt: Jorgensen [81] ist der Auffassung, daß die Bande bei 5400 cm^{-1} dem spinverbotenen Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ zugeordnet werden muß, Liehr und Ballhausen [82] dagegen führen die Aufspaltung auf Spin-Bahn-Kopplung im Term ${}^3T_{1g}(F)$ zurück. Diese Arbeit folgt der Auffassung von Liehr und Ballhausen, da nur mit ihr die spektralen Daten der Komplexe $[\text{Ni}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$, die in Tabelle 9 zusammengefaßt sind, sinnvoll interpretiert werden können. Warum in Tabelle 9 beim $[\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ keine Zuordnungen gegeben sind, wird im folgenden erklärt werden.

Die Energien der Spektraltermine ergeben sich unter Zugrundelegen eines schwachen oktaedrischen Feldes zu:

$$E({}^3A_{2g}) = -12 Dq \quad E({}^3T_{2g}) = -2 Dq$$

$$E({}^3T_{1g}) = \begin{vmatrix} 6 Dq - E & 4 Dq \\ 4 Dq & x - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E({}^3T_{1g}) = 3 Dq + x/2 \mp \sqrt{(3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

$$\text{I. } \nu_1({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}) = 10 Dq$$

$$\text{II. } \nu_2({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)) = 15 Dq + x/2 - \sqrt{(3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

$$\text{III. } \nu_3({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)) = 15 Dq + x/2 + \sqrt{(3 Dq - x/2)^2 + 16 Dq^2}$$

Aus $\nu_1 = 10 Dq$ ergibt sich:

$$\text{IV. } \nu_2 + \nu_3 = 3 \nu_1 + x$$

Die kritiklose Zuordnung der sehr intensiven Bande zwischen 25000 und 26000 cm^{-1} in den Spektren der Komplexe $[\text{Ni}(4\text{-X-Pyridin-N-oxid})_6]^{2+}$ als ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, wie in [31], ist nicht haltbar. Herlocker, Drago und Meek führen die ungewöhnlich hohe Intensität dieser Bande darauf zurück, daß die d-d-Bande auf dem langwelligen Ast einer Charge-

Tabelle 9

Elektronenspektren der Komplexe $[\text{Ni}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ und des $[\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4]^{2+}$ (1/5 molare Lösung des jeweiligen N-oxids in Nitromethan)

N-oxid	Maxima (cm^{-1})	ϵ	Zuordnung
2-Picolin-N-oxid	7800	9,4	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
	12600	11,4	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$
	13800 sh	9,2	
	25900	187,5	C.T. und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
2-Äthylpyridin-N-oxid	7800	9,5	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
	12600	12,0	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$
	13800 sh	9,9	
	25650	230	C.T. und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
3-Picolin-N-oxid	7950	9,6	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
	12800	9,4	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$
	14000	9,9	
	25500	290	C.T. und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
2,6-Lutidin-N-oxid	8900	4,0	
	13000	6,7	
	19600 sh	6,2	
	23100	32	

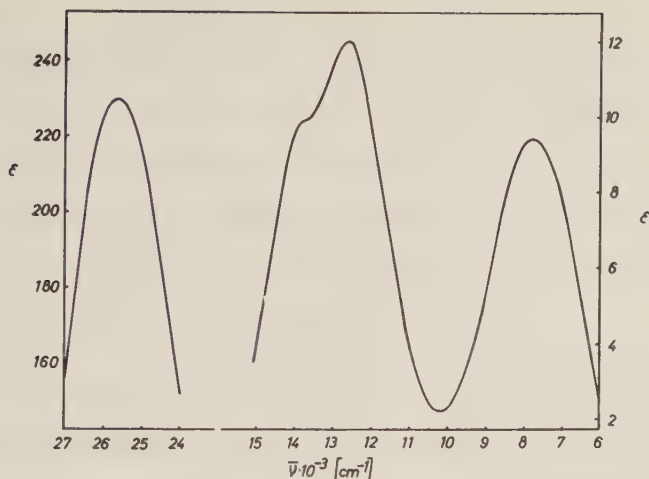


Abb. 25 Elektronenspektrum des $[\text{Ni}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1/5 m Lösung des 2-Äthylpyridin-N-oxids in Nitromethan)

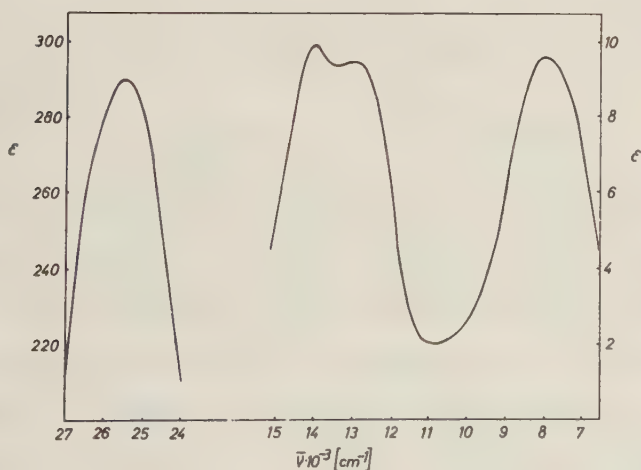


Abb. 26 Elektronenspektrum des $[\text{Ni}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1/5 m Lösung des 3-Picolin-N-oxids in Nitromethan)

transfer-Bande sitzt. Wie die Abbildungen 25 und 26 zeigen, ist die fragliche Bande jedoch symmetrisch und deutlich abgesetzt. Es kann auch nicht erwartet werden, daß eine Bande, für die höchstens ein ϵ -Wert von 15 angesetzt werden kann, in der Nähe des Maximums einer Bande mit ϵ -Werten von 200 - 300, oder gar bis 700 wie in [31], sich auch nur durch eine Schulter zu erkennen gibt. Tatsächlich haben die Charge-transfer-Bande und die d-d-Bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ offenbar fast identische Wellenzahlen. Rechnet man nämlich mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 (algebraisches Mittel der Frequenzen der Doppelbande) x aus und setzt den erhaltenen Wert in Gleichung IV auf Seite 55 ein, ergeben sich für ν_3 Wellenzahlen, die- ausgenommen beim 2-Picolin-N-oxid-Komplex- sehr gut mit denen der Bande im nahen UV übereinstimmen(Tabelle 10).

Tabelle 10: x -und β -Werte der Komplexe $[Ni(N\text{-oxid})_6]^{2+}$ und damit errechnete Absorptionsfrequenzen

	$x(\text{cm}^{-1})$			$\beta = \frac{x(\text{Komplex})}{x(\text{fr.Ion})}$		
	x_1 aus ν_1, ν_2	x_2 aus ν_1, ν_3	x_3 aus ν_1, ν_2, ν_3	aus x_1	aus x_2	aus x_3
2-Pic	15430	15720	15700	0,988	1,007	1,005
2-Äth	15430	15450	15450	0,988	0,989	0,989
3-Pic	14970	15060	15050	0,958	0,964	0,964
	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$		$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$			
	aus x_1	gef.	aus x_2	gef.		
2-Pic	25630	25900	13220	13200		
2-Äth	25630	25650	13200	13200		
3-Pic	25400	25500	13410	13400		

Unterstellt man andererseits, die fragliche Bande sei dem Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P) = \nu_3$ zuzuordnen, ergeben sich mit diesen experimentellen " ν_3 "-Werten mittels der gleichen Rechenoperation wie vorher ν_2 -Werte, die frappierend genau mit den experimentell gefundenen ν_2 -Werten übereinstimmen (Tabelle 10), die sich nach der getroffenen Zuordnung als algebraisches Mittel der Doppelbande ergeben.

Der aus ν_1 und " ν_3 " errechnete x-Wert ist, wie der aus ν_1, ν_2 und " ν_3 " nach Gleichung IV berechnete Wert (Tabelle 10), größer als x im freien, gasförmigen Nickel-III-Ion, das 15617 cm^{-1} beträgt [83]. x im Komplex ist jedoch bei rein elektrostatischer Beziehung zwischen Metallion und Ligand gleich, bei Anteilen kovalenter Bindung aber kleiner als im freien Ion zu erwarten. Der aus " ν_3 " errechnete x-Wert ist also physikalisch ohne Sinn.

Völlig unsinnige x-Werte ergeben sich, nimmt man die Frequenzen eines der beiden Maxima der Doppelbande als ν_2 . Obwohl dasselbe für die in [31] veröffentlichten Werte gilt, ordnen die Autoren doch in den Spektren der Nickelkomplexe 4-substituierter Pyridin-N-oxide das langwellige Maximum der Doppelbande dem Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ zu und ziehen das problematische ν_3 zur Berechnung von x heran.

Die zuverlässigsten Kristallfeldparameter ergeben sich also aus ν_1 und ν_2 . Sie sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Erniedrigung von x gegenüber dem freien, gasförmigen Nickel-II-Ion ist in den Komplexen des 2-Picolin-N-oxids und des 2-Äthylpyridin-N-oxids minimal. Man kann deshalb sagen, daß die Liganden praktisch nur durch Ionen-

Tabelle 11

Kristallfeldparameter der Komplexe $[\text{Ni}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$

	Dq (cm^{-1})	x (cm^{-1})	B=x/15 (cm^{-1})	$\beta = \frac{x(\text{Komplex})}{x(\text{fr.Ion})}$
2-Picolin-N-oxid	780	15430	1029	0,988
2-Äthylpyridin-N-oxid	780	15430	1029	0,988
3-Picolin-N-oxid	795	14970	998	0,958

$$x(\text{freies Ion}) = 15617 \text{ cm}^{-1} \quad B(\text{freies Ion}) = 1041 \text{ cm}^{-1} [83]$$

Dipol-Beziehungen an das Metall gebunden sind. Auch der kovalente Bindungsanteil im 3-Picolin-N-oxid-Komplex ist wohl unbedeutend. Die nephelauxetische Reihe ergibt sich zu: 3-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid ~ 2-Äthylpyridin-N-oxid. Die spektrochemische Reihe lautet nach den Dq-Werten der Tabelle 11 ebenso. Ob der gegenüber dem 2-Picolin-N-oxid-Komplex etwas größere Dq-Wert des 3-Picolin-N-oxid-Komplexes auf einem geringen Rückbindungsanteil beruht, oder ob 2-Picolin-N-oxid sich aus sterischen Gründen nicht voll entfalten kann, ist nicht zu entscheiden.

Die Bande zwischen 25000 und 26000 cm^{-1} ist auf Grund ihrer Intensität zweifellos eine Charge-transfer-Bande. Da Nickel-II im Grundzustand die Elektronenbesetzung $(t_{2g})^6(e_g)^2$ mit voll aufgefüllten t_{2g} -Orbitalen hat, kann diese Charge-transfer-Bande nur einem Übergang Metall $\rightarrow$ Ligand zugeordnet werden.

Schwierig zu interpretieren ist das Absorptionsspektrum des 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexes, das Abbildung

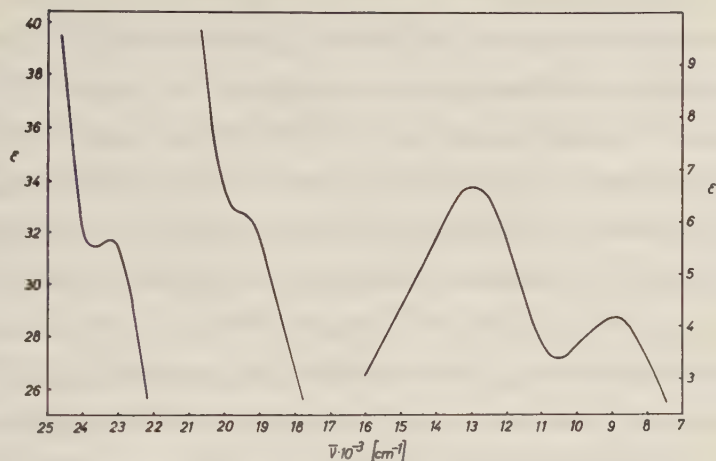


Abb. 27 Elektronenspektrum des $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (1/5 m Lösung des 2,6-Lutidin-N-oxids in Nitromethan) (für den mittleren Kurvenast gilt die rechte ϵ -Skala)

27 zeigt. Nach dem bei Zimmertemperatur gemessenen magnetischen Moment von 2,83 B.M. (reines Spinnmoment für zwei ungepaarte Elektronen) ist der als Festkörper vorliegende Komplex der Bruttozusammensetzung $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ sicher nicht tetraedrisch gebaut. Den magnetischen Momenten tetraedrischer Nickel-II-Komplexe sind relativ hohe Bahnmomentbeiträge zum Gesamtmoment eigen. Die gefundenen μ_{eff} -Werte liegen zwischen 3,5 und 4,2 B.M. Mit dem gemessenen Moment kann man wohl die tetraedrische Konfiguration für den 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex ausschließen, man vermag aber nicht zwischen monomer planarer und polymer oktaedrischer Struktur zu entscheiden.

In einer Lösung mit überschüssigem 2,6-Lutidin-N-oxid könnte der Komplex $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ mit oktaedrischer oder tetragonaler Symmetrie vorliegen, oder aber zwei Lösungsmittelmoleküle werden aufgenommen, was den tetragonalen Komplex $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4(\text{Nitromethan})_2]^{2+}$ ergäbe. Unterstellt man das Vorliegen eines $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ kubischer Symmetrie, so ergäben sich mit " ν_2 " = 13000 cm^{-1} und " ν_3 " = 23100 cm^{-1} bzw. " ν_1 " = 8900 cm^{-1} und " ν_3 " x-Werte, die einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil bedeuteten, in sich aber nicht konsistent sind. Die Möglichkeit eines $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ kubischer Symmetrie darf also ausgeschlossen werden. Bei tetragonaler Symmetrie (längs der z-Achse elongiertes Oktaeder) ergibt sich das Termschema der Abbildung 28.

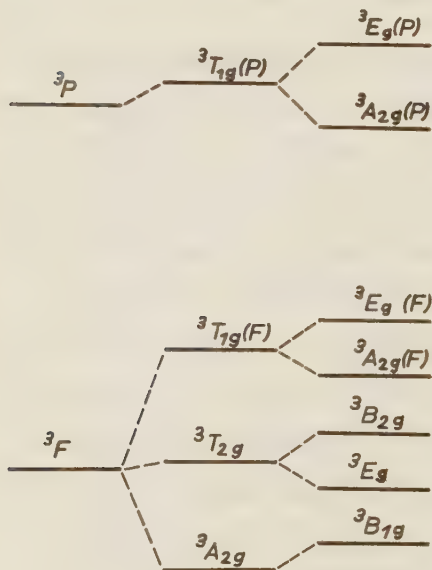


Abb. 28

Die mittlere Termfolge gilt bei kubischer Symmetrie(O_h), die rechte bei tetragonaler Symmetrie(D_{4h}). Die drei angeregten Terme bei O_h -Symmetrie werden bei D_{4h} -Symmetrie also aufgespalten.

Ob der in Lösung vorliegende tetragonale Komplex $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_6]^{2+}$ oder $[\text{Ni}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4(\text{Nitromethan})_2]^{2+}$ ist, kann nicht entschieden werden. Die breiten Banden mit den Maxima 8900 bzw. 13000 cm^{-1} im Absorptionsspektrum (Abbildung 27) dürfen wohl Übergängen vom Grundterm ${}^3B_{1g}$ zu den von ${}^3T_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(\text{F})$ abgeleiteten Termen (Abbildung 28) zugeordnet werden. Die Bande bei 23100 cm^{-1} kommt vermutlich dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}(\text{P})$ zu, während der Übergang zum zweiten von ${}^3T_{1g}(\text{P})$ abgeleiteten Term durch eine Charge-transfer-Bande verdeckt sein wird. Die Schulter bei 19600 cm^{-1} muß einem spinverbotenen Triplett-Singlett-Übergang zugeordnet werden.

2216 Elektronenspektren der Kupferkomplexe

Tabelle 12 enthält die Ergebnisse magnetischer Messungen [57] mit den kristallinen Komplexen $[\text{Cu}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$.

Tabelle 12

	Temp. (°K)	$\chi_{\text{M, korr.}}$ $\cdot 10^{-6}$	Diamagn. Korr. $\cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{eff}}^{(\text{B.M.})}$
2-Äth	292	1468,4	384,1	1,86
3-Pic	291	1490,0	336,6	1,87

Figgis [84] zeigte, daß regulär tetraedrische Kupfer-II-Komplexe ein magnetisches Moment von etwa 2,2 B.M. aufweisen. Der geringe Bahnmomentbeitrag zu den magnetischen Momenten der N-oxid-Komplexe (Tabelle 12) macht eine zu-

mindest annähernd quadratisch ebene Anordnung der Liganden in diesen Komplexen wahrscheinlich.

Planare Struktur weisen auch die Komplexe $[\text{Cu}(\text{Trimethylphosphinoxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ [11] und $[\text{Cu}(\text{Triphenylphosphinoxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ [10] auf.

Die Elektronenspektren der N-oxid-Komplexe im sichtbaren Spektralbereich wurden in 1/5 molaren Lösungen der N-oxide in Nitromethan, bzw. in Acetonitril aufgenommen (Tabelle 13).

Tabelle 13

Elektronenspektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$

N-oxid	Maxima ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	
	1/5 m Lösung d. jew. N-oxids in Nitromethan	Acetonitril
2,6-Lutidin-N-oxid	14,6 ($\epsilon=135$)	14,5 ($\epsilon=152,5$)
2-Isopentylpyridin-N-oxid	14,1 ($\epsilon=132$)	13,8 ($\epsilon=129,5$)
2-n-Propylpyridin-N-oxid	14,0 ($\epsilon=140$)	13,75 ($\epsilon=143$)
2-Äthylpyridin-N-oxid	13,8 ($\epsilon=130$)	13,7 ($\epsilon=144,5$)
4-Picolin-N-oxid ^{b)}	-- ^{a)}	13,65 ($\epsilon=138$)
2-Picolin-N-oxid	13,6 ($\epsilon=120,5$)	13,6 ($\epsilon=139$)
3-Picolin-N-oxid	-- ^{a)}	13,4 ($\epsilon=134$)

a) in Nitromethan nicht löslich

b) Komplex auch in [33] beschrieben

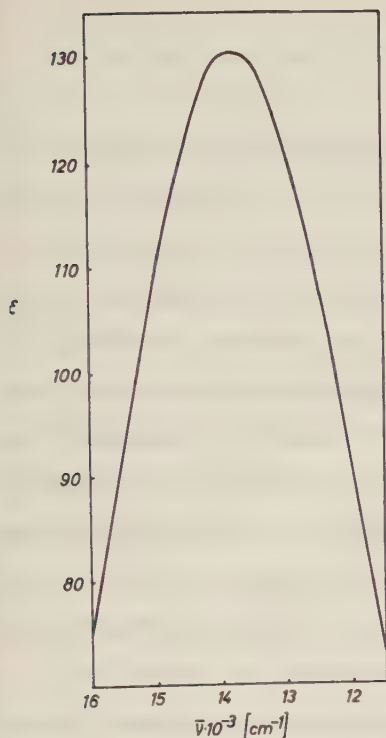


Abb. 29

Abbildung 29 zeigt als repräsentatives Beispiel die symmetrische, strukturlose Absorptionsbande im Spektrum des 2-Äthylpyridin-N-oxid-Komplexes in Nitromethan. Diese Absorptionsbande kann keinem tetraedrischen Komplex zugeordnet werden, denn für tetraedrische Komplexe werden Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich zwischen 5000 und 7000 cm^{-1} erwartet [11] .

Die als Festkörper wahrscheinlich planaren Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ können aber in Lösung jeweils zwei axiale Liganden aufnehmen, was zur Bildung der tetragonalen Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4(\text{Acetonitril})_2]^{2+}$ führte (regulär oktaedrische Komplexe sind bei Kupfer-II mit der Elektronenbesetzung $3d^9$ wegen des Jahn-Teller-Effekts nicht möglich). Zur weiteren Diskussion sollen nur die in Nitromethan gemessenen Absorptionsmaxima herangezogen werden. Es ist dabei ohne wesentliche Bedeutung, ob nun die planaren Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ oder die ver-

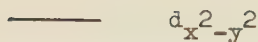
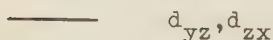
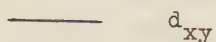


Abb. 30



zerzt oktaedrischen Komplexe
 $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ in Lösung vorlie-
 gen. Für beide gilt das qualita-
 tive Energieniveaudiagramm der Ab-
 bildung 30, das aus der Aufspal-

tung der t_{2g} - und e_g -Orbitale des oktaedrischen Komplexes bei tetragonaler Verzerrung resultiert. Die planare Struktur stellt ja nur den Extremfall der tetragonalen Verzerrung dar. Abbildung 30 zeigt, daß drei Elektronenübergänge möglich sind: $d_{yz,zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Im Elektronenspektrum sollten also drei Banden beobachtet werden können. Warum aber wird in unserem Falle (wie bei fast allen analog gebauten Kupferkomplexen) nur eine Bande beobachtet? Diese Tatsache wird dadurch erklärt, daß die drei unteren Orbitale der Abbildung 30 energetisch eng benachbart sind und damit die von ihnen zum Orbital $d_{x^2-y^2}$ ausgehenden Elektronenübergänge im Spektrum nur eine Absorptionsbande liefern. Da diese keinem diskreten Elektronenübergang zuzuordnen ist, ist die Bestimmung der Kristallfeldparameter aus den spektralen Daten nicht möglich.

$d_{x^2-y^2}$ liegt energetisch umso höher, je stärker die Coulombschen Abstoßungskräfte der vier äquatorialen Liganden sind. In die MO-Betrachtungsweise übersetzt heißt das: Je stärker das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und die σ -Symmetrieorbitale

des Sauerstoffs der N-O-Funktion überlappen, desto höher liegt das antibindende Orbital $d_{x^2-y^2}(\sigma^*)$, desto höher sind bei gleichbleibender Energie der Donatororbitale die Frequenzen der Elektronenübergänge zum Akzeptororbital $d_{x^2-y^2}(\sigma^*)$ [85].

Offenbar spielen Cu-O- σ -Bindungen in den N-oxid-Komplexen tatsächlich eine überragende Rolle, denn mit den Wellenzahlen der Absorptionsbanden (Tabelle 13) ergibt sich die gleiche Anordnung der N-oxide wie nach deren, auf Grund der induktiven Effekte ihrer Alkylsubstituenten, zu erwartender σ -Donatorstärke:

2,6-Lutidin-N-oxid > 2-Isopentylpyridin-N-oxid > 2-n-Propylpyridin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 4-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid.

Die mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome zunehmende elektronendrückende Wirkung der 2-Alkylgruppe, die sich in steigender Basizität der N-oxide und damit nach dem oben gesagten, steigender Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ äußert, wird in den Werten der Tabelle 13 eindrucksvoll demonstriert. Diese Werte zeigen gleichzeitig, daß die N-oxide mit sperrigen Alkylgruppen durch diese nicht oder nur unwesentlich an der Entfaltung ihrer σ -Donatorstärke behindert werden.

Alle hier diskutierten Kupferkomplexe weisen im nahen UV eine Charge-transfer-Bande auf, die bei den 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexen so intensiv ist, daß die kristallinen Komplexe und ihre Lösungen in Nitromethan grün sind. Die genauen Lagen dieser Banden konnten nicht ermittelt

werden, weil die verwendeten Lösungsmittel, vor allem Nitromethan, im Bereich der Maxima dieser Banden bereits stark absorbieren.

222 Infrarotspektren

Abbildung 31 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen des Pyridin-N-oxids.

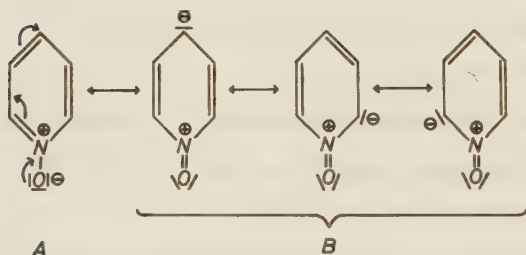


Abb. 31

Von den zahlreichen Schwingungen des Pyridin-N-oxids und seiner alkylsubstituierten Derivate interessiert vor allem die N-O-Valenzschwingung, weil nur sie bei der Komplexbildung eine erhebliche Frequenzverschiebung erfährt.

Im IR-Spektrum des Pyridin-N-oxids (CS_2 -Lösung) wird die sehr intensive Bande bei 1264 cm^{-1} [65] der N-O-Valenzschwingung zugeordnet. Elektronendrückende Alkylgruppen am Ring erniedrigen die Elektronegativität des Stickstoffs, der dadurch in geringerem Maße Sauerstoff-p-Orbitale zur Ausbildung der N-O- π -Bindung heranzuziehen braucht. Der Anteil der mesomeren Grenzstruktur A in Abbildung 31 steigt. Die N-O-Valenzschwingungsfrequenzen alkylsubsti-

tuiertes Pyridin-N-oxide sollten also niedriger sein als die des Pyridin-N-oxids. Tatsächlich trifft das, wie die im unpolaren Schwefelkohlenstoff gemessenen Werte der Tabelle 14 zeigen, für alle N-oxide, mit Ausnahme des 3-Picolin-N-oxids, zu. Dessen außerordentlich hohe Valenzschwingungsfrequenz erklärt Shindo [65], wie bereits erwähnt, damit, daß die N-O-Valenzschwingung mit einer anderen Schwingung gekoppelt ist.

Die Erniedrigung der N-O-Valenzschwingungsfrequenzen in der kondensierten Phase kommt durch Assoziation der N-O-Dipole zustande.

Tabelle 14

N-O-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Pyridin-N-oxide

N-oxid	$\nu(\text{N-O})(\text{cm}^{-1})$ in CS_2	$\nu(\text{N-O})(\text{cm}^{-1})$ kondens.Phase
Pyridin-N-oxid	1264 ^{a)}	1250 ^{b)}
2-Picolin-N-oxid	1261 ^{a)}	1252 ^{b)} (1250)
2-Äthylpyridin-N-oxid	1252	1237 ^{c)}
2-n-Propylpyridin-N-oxid	--	1243 ^{c)}
2-Isopentylpyridin-N-oxid	--	1232 ^{c)}
3-Picolin-N-oxid	1283	1280 ^{b)} (1275)
4-Picolin-N-oxid	1261 ^{a)}	1255 ^{b)} (1250)
2,6-Lutidin-N-oxid	1255 ^{a)}	1243 ^{c)} (1246)
4-Methoxypyridin-N-oxid	1242	1210 ^{b)}

a) nach H. Shindo [65]

b) in Nujol c) als Flüssigkeitsfilm (Werte in Klammern nach [65])

Komplexgebundene Pyridin-N-oxide weisen gegenüber den

freien N-oxiden um $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$ niedrigere Valenzschwingungsfrequenzen auf. Durch die Bildung der Metall-Sauerstoff-Bindung wird nämlich Elektronendichte vom Sauerstoff abgezogen, wodurch dieser elektronegativer wird. Dies wiederum führt zu einer Erniedrigung der N-O-Bindungsordnung, da der Sauerstoff seine p-Orbitale in geringerem Maße am π -System beteiligt.

2221 Infrarotspektren der Vanadinkomplexe

Die Komplexe $[\text{VO}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ haben tetragonal-pyramidale Struktur. Der Sauerstoff der Vanadylgruppe bildet die Spitze der Pyramide. Das Vanadinatom steht etwas oberhalb der durch die Sauerstoffatome der N-oxid-Moleküle gebildeten Basis der Pyramide.

Vollständige Zuordnungen der Infrarotspektren einiger tetragonal-pyramidal gebauter Moleküle, wie BrF_5 [86], ClF_5 , JF_5 und XeOF_4 [87] finden sich in der Literatur. Danach besitzen solche Moleküle MX_4 , neun Normalschwingungen, von denen sechs infrarotaktiv sind, nämlich $\nu(\text{M-X})$, die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{M-Y})$, die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}(\text{M-Y})$, sowie die Deformationsschwingungen $\delta'(X\text{-M-Y})$, $\delta'_s(Y\text{-M-Y})$ aus der Ebene und $\delta'_{as}(Y\text{-M-Y})$ in der Ebene.

Infrarotdaten über Vanadylkomplexe mit alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden als einzigen Liganden sind nicht sehr zahlreich. Bisher wurde nur über N-O- und V=O-Valenzschwingungen der Komplexe $[\text{VO}(\text{N-oxid})_5]^{2+}$ mit Pyridin-N-

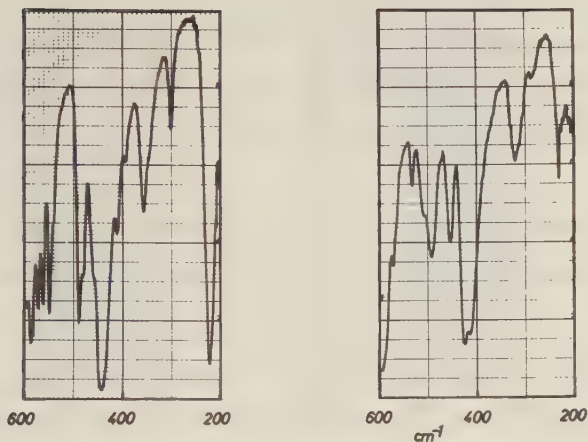


Abb. 32 Infrarotspektren von $[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (links) und $[\text{VO}(\text{3-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (rechts) in Nujol

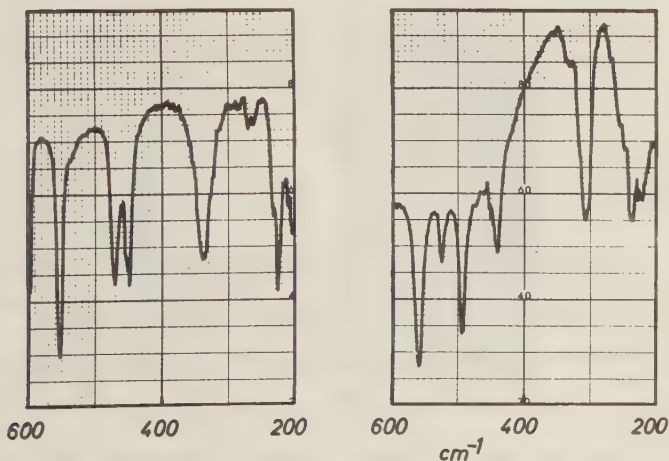


Abb. 33 Infrarotspektren von 2-Picolin-N-oxid(links) und 3-Picolin-N-oxid(rechts) in Nujol

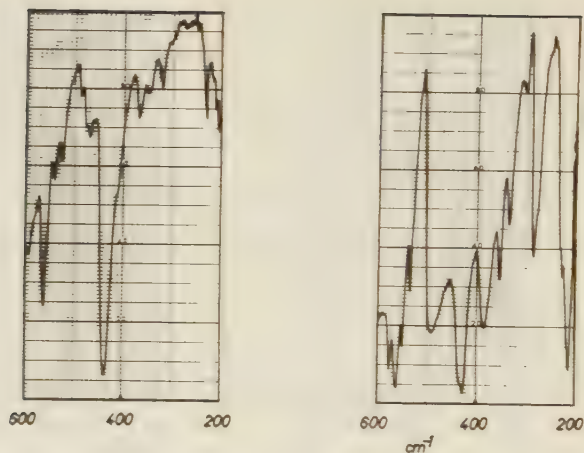


Abb. 34 Infrarotspektren von $[VO(2\text{-Äthylpyridin-N-oxid})_4](ClO_4)_2$ (links) und $[VO(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4](ClO_4)_2$ (rechts) in Nujol

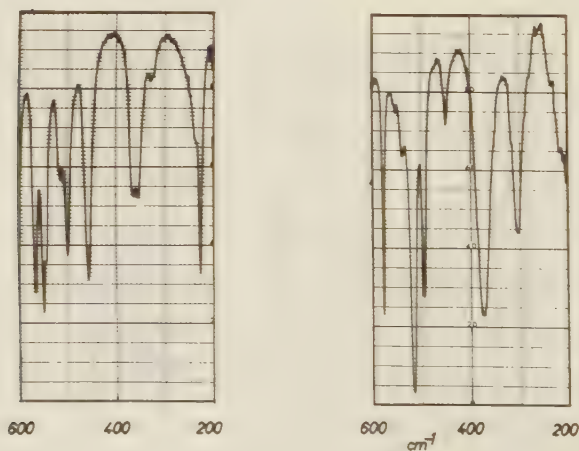


Abb. 35 Infrarotspektren von 2-Äthylpyridin-N-oxid(link und 2,6-Lutidin-N-oxid(rechts)(Flüssigkeitsfilm

oxid [24], 2- und 4-Picolin-N-oxid [26,88] berichtet. In dieser Arbeit wurde auch der ferne Infrarotbereich untersucht, in dem die Vanadin-Sauerstoff(N-oxid)-Valenzschwingungen und einige der erwähnten Deformationsschwingungen absorbieren sollten.

In den Abbildungen 32 und 34 sind die Infrarotspektren der Komplexe $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$ im Bereich $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ und zum Vergleich jeweils darunter die Spektren der freien N-oxide wiedergegeben. Leider weist, wie die Abbildungen 33 und 35 zeigen, der Bereich $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ eine Reihe von Ligandenbanden auf, deren Natur erst in Abschnitt 3221 diskutiert werden soll. Diese Banden erschweren natürlich das Auffinden der Metall-Liganden-Banden ungemein.

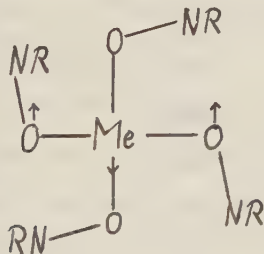


Abb. 36

Abbildung 36 zeigt die Basis der in den Molekülen $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$ realisierten Pyramide. "NR" symbolisiert die Pyridin-Ringe. Der Winkel Me-O-NR dürfte etwas größer als 100° sein. Bei der durch die Pfeile in Abbildung 36 ange deuteten Deformationsschwingung $\nu(\text{O-Me-O})$ und anderen Schwin- gungen, an denen die N-oxid-Sauerstoffe beteiligt sind, ist zu beachten, daß diese an Stickstoff gebunden sind, was die Frequenzen der Schwingungen sicher beeinflußt.

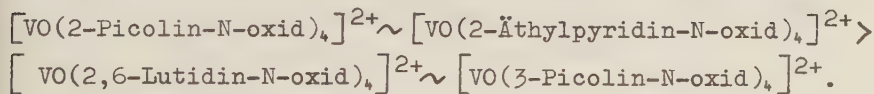
Tabelle 15

Infrarotdaten der Komplexe $[VO(N\text{-oxid})_4]^{2+}$ (Nujol)

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})	Zuordnung
2-Picolin-N-oxid	1197(-55)	$\nu(N-O)$
	989	$\nu(V=O)$
	443	$\nu_{as}(V-O)$
	412	$\nu_s(V-O)$
	302	$\rho(O-V=O)$
2-Äthylpyridin-N-oxid	1190(-47)	$\nu(N-O)$
	993	$\nu(V=O)$
	437	$\nu_{as}(V-O)$
	412 sh	$\nu_s(V-O)$
2,6-Lutidin-N-oxid	1192(-51)	$\nu(N-O)$
	988	$\nu(V=O)$
	427	$\nu_{as}(V-O)$
	353	$\nu_s(V-O)(?)$
	285	$\rho(O-V=O)$
	212	$\rho_s(O-V=O)$ a.d.Ebene
3-Picolin-N-oxid	1258(-22)	$\nu(N-O)$
	1250(-30)	
	968	$\nu(V=O)$
	425	$\nu_{as}(V-O)$
	412	$\nu_s(V-O)$
	288	$\rho(O-V=O)$

Die Deformationsschwingung $\delta(\text{Me-O-NR})$ könnte mit $\nu(\text{Me-O})$ gekoppelt sein. Ziehen wir den Komplex $[\text{VO}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4]^{2+}$ als Beispiel heran und betrachten den NR-Rest als Punkt der Masse 93, so können wir die Deformationsschwingung der gewinkelten Einheit Me-O-NR als $\delta(m_{51}\text{-O-}m_{93})$ auffassen. Nach der Wellenzahl 320 cm^{-1} von $\delta(\text{Cl-O-Cl})$ im Cl_2O [89] ist für $\delta(\text{Me-O-NR})$ eine Wellenzahl unter 200 cm^{-1} zu erwarten.

In Tabelle 15 sind die wichtigsten Infrarotdaten der Komplexe $[\text{VO}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ zusammengefaßt. Mit den Frequenzen der asymmetrischen V-O-Valenzschwingung ergibt sich die Anordnung der Vanadylkomplexe nach der Stärke der äquatorialen σ -Bindungen:



Mit den Wellenzahlen der Übergänge $b_2 \rightarrow b_1^*$ in den Elektronenspektren (Tabelle 2 auf Seite 17) kommt man für die drei erstgenannten Komplexe zu demselben Ergebnis.

Die Verschiebung der N-O-Valenzschwingungsfrequenz bei der Komplexbildung kann nur als qualitatives Maß für die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung gelten. Da beim 3-Picolin-N-oxid die N-O-Valenzschwingung mit einer anderen Schwingung gekoppelt ist, gibt auch die Verschiebung ihrer Frequenz bei der Komplexbildung wenig Information. Die N-O-Valenzschwingungsfrequenzen der übrigen Komplexe sind etwa 50 cm^{-1} niedriger als die der freien N-oxide, beim 3-Picolin-N-oxid-Komplex beträgt die Verschiebung nur etwa 25 cm^{-1} (Tabelle 15).

2222 Infrarotspektren der Chrom- und Eisenkomplexe

In den Komplexen $[\text{Me}(\text{N-oxid})_6]^{3+}$ liegt die oktaedrische Einheit MeO_6 (Punktgruppe O_h) vor. Von den sechs Normalschwingungen sind nur zwei infrarotaktiv. Abbildung 37 zeigt, daß es sich dabei um eine Valenzschwingung, $\nu(\text{Me-O})$, und um eine Deformationsschwingung, $\delta(\text{Me-O})$, handelt.

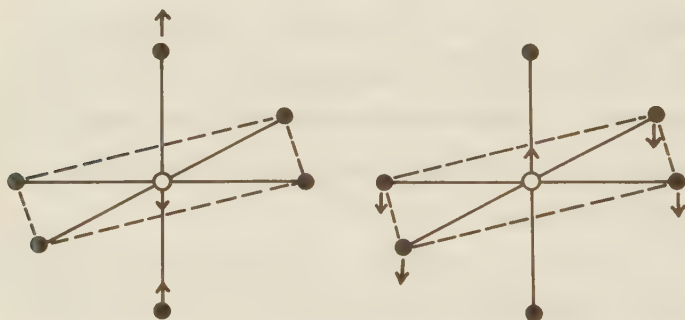


Abb. 37

In den Abbildungen 38 und 39 sind die Infrarotspektren der Chromkomplexe des 3- und 4-Picolin-N-oxids (Bereich 1300 bis 200 cm^{-1}), in Abbildung 40 die Spektren der entsprechenden Eisenkomplexe (Bereich 600 bis 200 cm^{-1}) wiedergegeben. Tabelle 16 enthält Frequenzen und Zuordnungen der wichtigsten Banden. Von den Komplexen des 2-Picolin-N-oxids, des 2-Äthylpyridin-N-oxids und des 2,6-Lutidin-N-oxids konnten seltsamerweise keine brauchbaren Infrarotspektren aufgenommen werden. Aus den Spektren der Eisenkomplexe des 2-Picolin-N-oxids und des 2-Äthylpyridin-N-oxids konnten

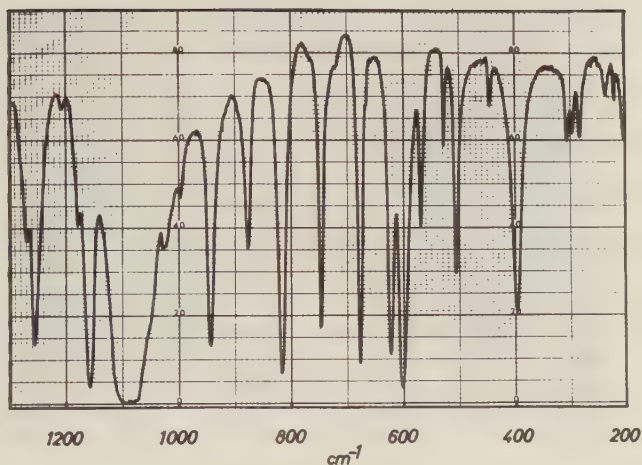


Abb. 38 Infrarotspektrum des $[\text{Cr}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3$ in Nujol (die sehr breite Bande bei 1100 cm^{-1} und die Bande bei 620 cm^{-1} sind ClO_4^- -Schwingungen zuzuordnen)

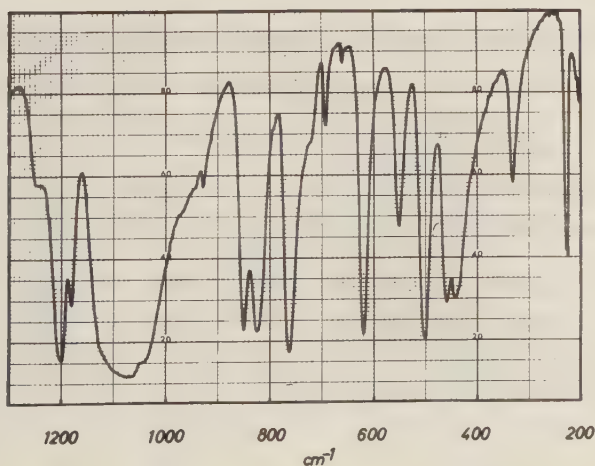


Abb. 39 Infrarotspektrum des $[\text{Cr}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in Nujol

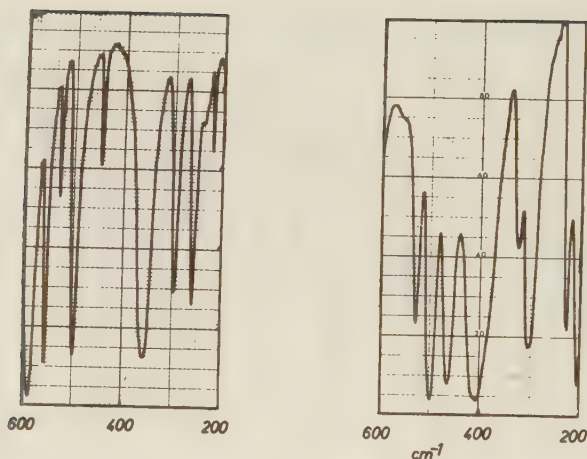


Abb. 40 Infrarotspektren von $[\text{Fe}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $[\text{Fe}(\text{4-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_3$ (rechts) in Nujol

Tabelle 16

Infrarotdaten der Komplexe $[\text{Me}(\text{N-oxid})_6]^{3+}$ (Me = Cr, Fe) (Nujol)

	Bandenlage (cm^{-1})		Zuordnung
	Chrom	Eisen	
3-Picolin-N-oxid	1257(-23)	1255(-25)	$\nu(\text{N-O})$
	398	357	$\nu(\text{Me-O})$
	282	260	$\delta(\text{Me-O})$
4-Picolin-N-oxid	1200(-55)	1202(-53)	$\nu(\text{N-O})$
	440	405	$\nu(\text{Me-O})$
		305	$\delta(\text{Me-O})$

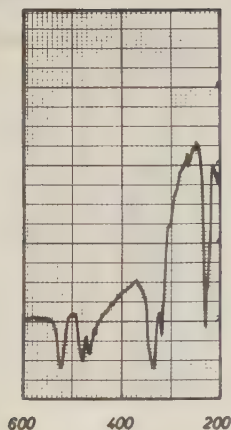


Abb. 41

mit 1200 cm^{-1} (-52) bzw. 1202 cm^{-1} (-35) wenigstens die Frequenzen der N-O-Valenzschwingungen entnommen werden.

Vor einer Interpretation der in Tabelle 16 zusammengefaßten Infrarotdaten sind zwei Punkte zu beachten:

1. $\nu(\text{Me-O})$ kann mit anderen Schwingungen, wie $\delta'(\text{Me-O})$ oder $\delta'(\text{Me-O-NR})$, gekoppelt sein.

2. Die intensive 340 cm^{-1} -Bande des 4-Picolin-N-oxids (Abb. 41) ist in den Spektren seiner Chrom- und Eisenkomplexe kurzzeitig verschoben

und fällt dadurch mit der Me-O-Valenzschwingungsbande zusammen.

Aus den $\nu(\text{Me-O})$ -Frequenzen kann also nur mit Vorbehalt der Schluß gezogen werden, daß die Bindungsordnung Metall-Sauerstoff in den Komplexen des 3- und 4-Picolin-N-oxids vom σ -Bindungsanteil bestimmt wird. Metall-Ligand- π -Bindungen spielen bei den 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexen wahrscheinlich eine gleich große Rolle.

Auf jeden Fall gilt, daß die Metall-Sauerstoff-Bindungen in den Chromkomplexen stärker als in den Eisenkomplexen sind. Dasselbe Ergebnis wurde auch für die Pyridin-N-oxid-Komplexe [90] mit $\nu(\text{Cr-O}) = 431\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{Fe-O}) = 385\text{ cm}^{-1}$, sowie für die Acetylacetonate des dreiwertigen Chroms und Eisens [91] erzielt.

2223 Infrarotspektren der Mangan-, Kobalt- und Nickelkomplexe

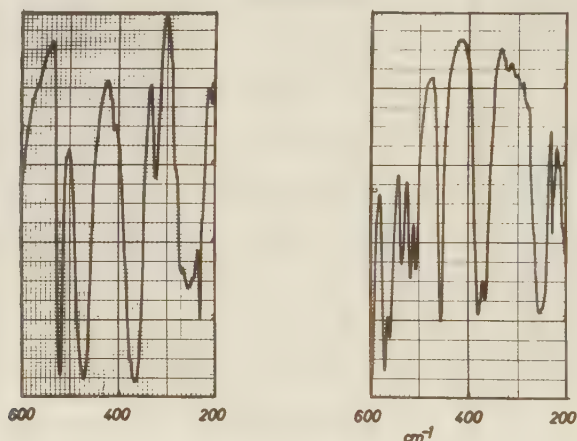
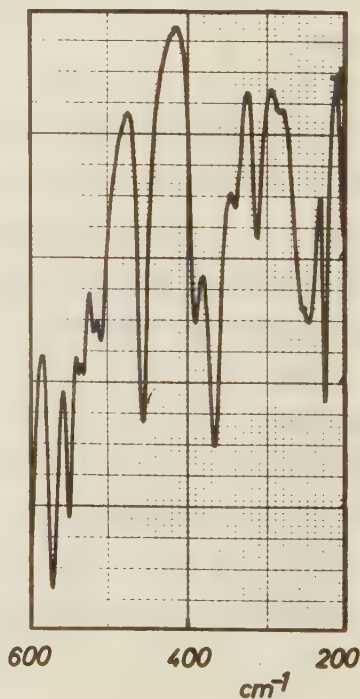


Abb. 42 Infrarotspektren von $[Mn(4-Picolin-N-oxid)_6](ClO_4)_2$ (links) und $[Mn(2-Äthylpyridin-N-oxid)_6](ClO_4)_2$ (rechts) in Nujol

Abb. 43 Infrarotspektrum des $[Co(2-Äthylpyridin-N-oxid)_6](ClO_4)_2$ in Nujol



In den Abbildungen 42,43 und 44 sind einige Spektren wiedergegeben. Die Wellenzahlen der wichtigsten Banden und ihre Zuordnungen enthält Tabelle 17.

Tabelle 17

Infrarotdaten der Komplexe $[\text{Me}(\text{N-oxid})_6]^{2+}$ (Me = Mn, Co, Ni) a)

N-oxid	Bandenlage (cm^{-1})			Zuordnung
	Mangan	Kobalt	Nickel	
2-Pic	1218(-34) -- ^{b)}	1199(-53) 300	1203(-49) 295	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Me-O})$
2-Äth	1212(-25) 1208(-29) 255	1202(-35) 312 250	1205(-32) 315 255	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Me-O})$ $\delta'(\text{Me-O})$
3-Pic	1260(-2 ⁰) 258	1260(-20) 338 256	1263(-17) 348 258	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Me-O})$ $\delta'(\text{Me-O})$
4-Pic	1212(-43) 255	1205(-50) -- ^{b)} 262	1212 ^{c)} 325 ^{c)}	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Me-O})$ $\delta'(\text{Me-O})$

a) Die Spektren der Nickelkomplexe wurden von 1300-200 cm^{-1} in Nujol, diejenigen der Mangan- und Kobaltkomplexe oberhalb 600 cm^{-1} in KJ-Preßlingen, unterhalb 600 cm^{-1} in Nujol aufgenommen.

b) Zuordnung unklar

c) aus [31] entnommen

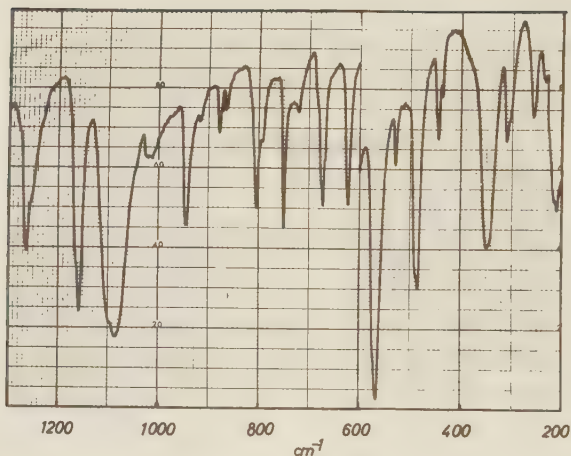


Abb. 44 Infrarotspektrum des $[\text{Ni}(\text{3-Picolin-N-oxid})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Nujol

Die Werte für $\nu(\text{N-O})$ und $\nu(\text{Me-O})$ in Tabelle 17 ergeben trotz der Kopplungsproblematik hinsichtlich der Metall-Sauerstoff-Bindungsordnung die Anordnung der Metalle:

Nickel $\sim$ Kobalt $>$ Mangan (A)

Die Reihenfolge Nickel $>$ Kobalt $>$ Mangan wurde mit den $\nu(\text{Me-O})$ -Werten 342, 331 und 311 cm^{-1} für die Komplexe $[\text{M}(\text{Pyridin-N-oxid})_6]^{2+}$ erhalten [90].

Nach Irving und Williams [92] ordnen sich die zweiwertigen Metalle der ersten Übergangsperiode im allgemeinen hinsichtlich der Stabilität ihrer Komplexe in der Reihe

Kupfer $>$ Nickel $>$ Kobalt $>$ Eisen $>$ Mangan (B) an.

Die Ähnlichkeit von Reihe A und Reihe B läßt einen Zusammenhang zwischen $\nu(\text{Me-O})$ und der Komplexstabilität vermuten. Nach Nakamoto [93,94] besteht jedoch zumindest

bei den Acetylacetonaten zweiwertiger Metalle keine quantitative Beziehung zwischen den Frequenzen der Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen und den Stabilitätskonstanten.

Nimmt man an, $\nu(\text{Me-O})$ sei nicht oder nur wenig mit anderen Schwingungen gekoppelt, ergibt sich für die N-oxide nach der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindungen in ihren Kobalt- und Nickelkomplexen die Anordnung
 3-Picolin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid,
 die durch sterische und elektronische Faktoren der Liganden bestimmt sein dürfte.

Tabelle 18

Infrarotdaten der 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexe des Nickels und Kobalts (Nujol)

	Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
$[\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$	1212 1202	$\nu(\text{N-O})$
$[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	1198 397 bzw. 380 272 238	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Co-O})$ $\nu(\text{Co-O})$ $\delta(\text{Co-O})$ (?)

Nachdem im $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\nu(\text{Co-O})$ bei 370 cm^{-1} liegt [95], muß im 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex des Kobalts die Bande bei 397 oder diejenige bei 380 cm^{-1} der Kobalt-Sauerstoff(H_2O)-Valenzschwingung, die Bande bei 272 cm^{-1} der Kobalt-Sauerstoff(N-oxid)-Valenzschwingung zugeordnet werden. Damit ist der kristalline Komplex wohl verzerrt oktaedrisch gebaut.

2224 Infrarotspektren der Kupferkomplexe

Magnetische Messungen machten wahrscheinlich, daß die Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ im kristallinen Zustand planar gebaut sind. Die Elektronenspektren, in Nitromethan mit überschüssigem N-oxid aufgenommen, führten zu dem Ergebnis, daß in diesen Lösungen nur Kupferkomplexe tetragonaler (planarer oder verzerrt oktaedrischer) Geometrie vorliegen konnten (Abschnitt 2216).

Konnten die Infrarotspektren weitere Argumente für die planare Struktur liefern oder begünstigten sie die allenfalls noch mögliche tetraedrische Struktur der Kupferkomplexe ?

Abbildung 45 zeigt die infrarotaktiven Normal-schwingungen tetraedrischer, Abbildung 46 die planarer Komplexe MeX_4 .



Abb.
45

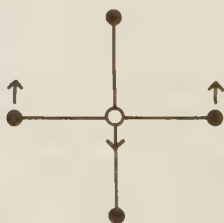
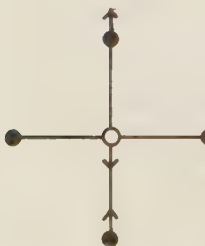


Abb.
46

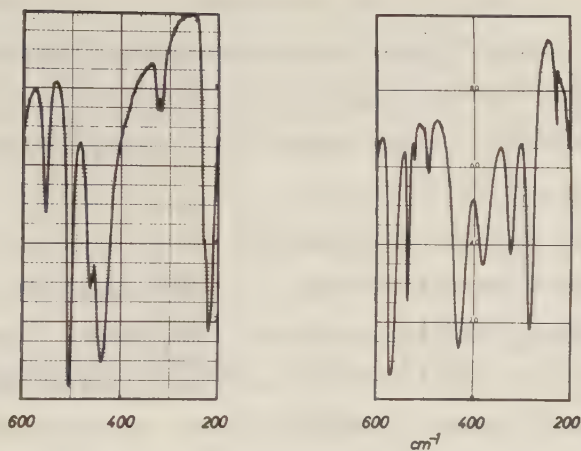


Abb. 47 Infrarotspektren von $[\text{Cu}(\text{4-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (links) und $[\text{Cu}(\text{2,6-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rechts) in Nujol

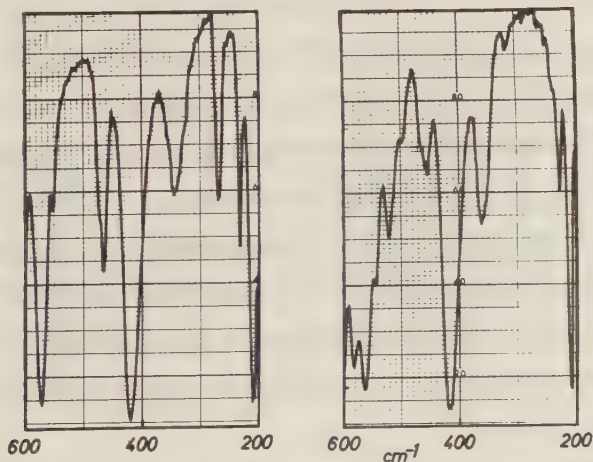


Abb. 48 Infrarotspektren von $[\text{Cu}(\text{2-Picolin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (links) und $[\text{Cu}(\text{2-Äthylpyridin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ (rechts) in Nujol

In tetraedrischen Komplexen mit vier gleichen Liganden sind also zwei Normalschwingungen infrarotaktiv, in entsprechenden planaren Komplexen aber drei: Eine Valenzschwingung, eine Deformationsschwingung in der Ebene und eine aus der Ebene.

Tatsächlich enthalten die Spektren des 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexes (Abbildung 47 rechts) und des 2-Picolin-N-oxid-Komplexes (Abbildung 48 links) jeweils drei Banden, die den drei Normalschwingungen der planaren Einheit CuO_4 zugeordnet werden. Die Möglichkeit, daß eine der zwei Banden unterhalb 300 cm^{-1} der Deformationsschwingung $\nu(\text{Me-O-NR})$ zukommt, ist nach dem im Abschnitt 2221 gesagten unwahrscheinlich. So sprechen also auch die Infrarotspektren, deren wichtigste Ergebnisse Tabelle 19 enthält, für die planare Struktur der Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$.

Die aus den Elektronenspektren abgeleitete Anordnung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ nach der Stärke der Cu-O- σ -Bindungen (die erste Spalte der Tabelle 19 gibt diese Anordnung wieder) ergibt sich auch mit den Frequenzen der Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen. Stark voneinander abweichende Aussagen liefern Elektronen- und Infrarotspektrum lediglich für den 4-Picolin-N-oxid-Komplex. Dies überrascht jedoch nicht, denn bereits im Abschnitt 2222 wurde die Unsicherheit der $\nu(\text{Me-O})$ -Werte der 4-Picolin-N-oxid-Komplexe erwähnt.

Tabelle 19

Infrarotdaten der Komplexe $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ (Nujol)

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})	Zuordnung
2,6-Lutidin-N-oxid	1195(-48)	$\nu(\text{N-O})$
	430	$\nu(\text{Cu-O})$
	285	$\delta(\text{O-Cu-O})$
	230	$\delta_s(\text{Cu-O})$ aus d.Eb.
2-Isopentylpyridin-N-oxid	1202(-30)	$\nu(\text{N-O})$
	1189(-43)	
	422	$\nu(\text{Cu-O})$
2-n-Propylpyridin-N-oxid	1202(-41)	$\nu(\text{N-O})$
	422	$\nu(\text{Cu-O})$
	228,212	$\delta_s(\text{Cu-O})$ aus d.Eb.
2-Äthylpyridin-N-oxid	1201(-36)	$\nu(\text{N-O})$
	418	$\nu(\text{Cu-O})$
	208	$\delta_s(\text{Cu-O})$ aus d.Eb.
4-Picolin-N-oxid	1210(-45)	$\nu(\text{N-O})$
	440	$\nu(\text{Cu-O})$
2-Picolin-N-oxid	1202(-50)	$\nu(\text{N-O})$
	420	$\nu(\text{Cu-O})$
	270	$\delta(\text{O-Cu-O})$
	210	$\delta_s(\text{Cu-O})$ aus d.Eb.
3-Picolin-N-oxid	1260(-20)	$\nu(\text{N-O})$
	1247(-33)	
	410	$\nu(\text{Cu-O})$

3 Pyridin-N-oxid-Komplexe der Zink-, Cadmium- und Quecksilber- halogenide

Bis vor kurzem war nur der Komplex $\text{ZnCl}_2(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ [18] bekannt. Nach Abschluß der hier vorliegenden Arbeit wurde über die Darstellung der Komplexe $\text{ZnCl}_2(\text{N-oxid})_2$ mit 2-, 3-, 4-Picolin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid [37] berichtet.

31 Darstellung der Komplexe

311 Zinkhalogenidkomplexe

Äthanolische Lösungen von ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und dem jeweiligen N-oxid (Molverhältnis 1:3) wurden eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Die in der Kälte ausgefallenen farblosen Kristalle waren nach dem Umkristallisieren aus Äthanol analysenrein. Nach den Ergebnissen der Elementaranalysen kommt allen Komplexen die Formel $\text{ZnX}_2(\text{N-oxid})_2$ (N-oxid = Pyridin-N-oxid, 2-, 3- und 4-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid, 2-n-Propylpyridin-N-oxid, 2,6-Lutidin-N-oxid und 4-Methoxypyridin-N-oxid) zu.

312 Cadmiumhalogenidkomplexe

Auf die gleiche Weise wie die Zinkhalogenidkomplexe konnten auch die Pyridin-N-oxid-Komplexe des Cadmiumjodids

erhalten werden. Aber nur die Komplexe des 2-Äthylpyridin-N-oxids und des 3-Picolin-N-oxids enthalten zwei N-oxid-Moleküle pro Cadmiumatom, die übrigen jedoch nur eines.

Kurzes Kochen methanolischer Lösungen der Halogenide und des jeweiligen N-oxids (Molverhältnis 1:2 bis 1:3) genügte zur Darstellung der Cadmiumchlorid- und Cadmiumbromid-N-oxid-Komplexe. Die Elementaranalysen ergaben drei Typen:

1. $[\text{CdX}_2(\text{N-oxid})]_n$ $\text{X} = \text{Cl}$
N-oxid = 2-Picolin-N-oxid, 2-Äthylpyridin-N-oxid, 4-Picolin-N-oxid

 $\text{X} = \text{Br}$
N-oxid = Pyridin-N-oxid, 2-, 4-Picolin-N-oxid, 2,6-Lutidin-N-oxid
2. $\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{N-oxid})_2$ N-oxid = Pyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid
3. $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{N-oxid})]_n$ N-oxid = 3-Picolin-N-oxid und 2-n-Propylpyridin-N-oxid

313 Quecksilberhalogenidkomplexe

Die Bereitung der Quecksilberchlorid- und -bromid-Komplexe geschah wie beim Zink beschrieben. Die farblosen, kristallinen Verbindungen erwiesen sich durchwegs als 1:1-Komplexe $[\text{HgX}_2(\text{N-oxid})]_n$. Die Quecksilberjodidkomplexe bildeten sich zwar sehr leicht, konnten aber wegen teilweiser Zersetzung an der Luft nicht charakterisiert werden.

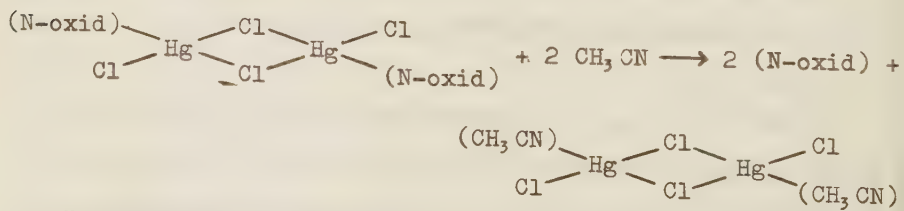
32 Charakterisierung der Komplexe

321 Molekulargewichtsbestimmungen

Von einem Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen mußte gefordert werden, daß es den zu untersuchenden Komplex, ohne dessen Liganden auch nur teilweise zu verdrängen, ausreichend löste. Ein solches Lösungsmittel konnte für die N-oxid-Komplexe der Cadmium- und Quecksilberhalogenide nicht gefunden werden.

Die Entscheidung zwischen monomerem und dimerem Aufbau der Quecksilberkomplexe war schließlich doch, wenn auch indirekt, möglich.

Acetonitril-Lösungen der 4-Picolin-N-oxid-Komplexe von HgCl_2 und HgBr_2 hatten bei der Messung im Dampfdruckosmometer (Meßtemperatur 60°C , Eichsubstanz Phenanthren) eine exakt dreifach- bezogen auf Hg_2X_4 (4-Picolin-N-oxid) $_2$ - bzw. 1,5-fach- bezogen auf HgX_2 (4-Picolin-N-oxid)- höhere Molarität, als der Einwaage entsprach. Dieses Ergebnis ist nur durch die quantitativ verlaufende Solvolysereaktion



vernünftig zu erklären, denn

1. Eine bei zwei verschiedenen Komplexen genau in gleichem Ausmaß stattfindende partielle Solvolyse ist sehr unwahrscheinlich.

2. HgCl_2 und HgBr_2 dissoziieren in Acetonitril praktisch nicht.
3. Alle anderen denkbaren Solvolysereaktionen der monomer oder dimer angenommenen Komplexe liefern bei vollständiger Umsetzung andere als die gemessenen Molaritäten.
4. Läßt man eine Umstrukturierung in den durch Solvolyse gebildeten Komplexen außer Acht, so schließt die gefundene Molarität für die ursprünglichen Komplexe selbst die dimere Struktur mit N-oxid-Brücken wie im $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ [32] aus, da Acetonitril nicht als Brückenligand auftreten kann.

Den Quecksilberkomplexen kommt also sehr wahrscheinlich eine tetraedrisch dimere Struktur mit Halogenbrücken zu.

Wegen ihrer geringen Löslichkeit in nicht zu stark polaren Lösungsmitteln konnten mit den N-oxid-Komplexen der Cadmiumhalogenide keine osmometrischen Messungen durchgeführt werden.

322 Infrarotspektren

3221 Zuordnung der Ligandenbanden in den Komplexen $\text{ZnBr}_2(\text{N-oxid})_2$

Von den zahlreichen Ligandenbanden in den Infrarotspektren der Pyridin-N-oxid-Komplexe wurde in dieser Arbeit bisher nur den N-O-Valenzschwingungsbanden Aufmerksamkeit geschenkt.

In der Literatur wurden bisher nur einzelne Banden der Infrarotspektren von Pyridin-N-oxid, 2-, 3-, 4-Picolin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid zugeordnet [96,90,65,97-100], über die Infrarotspektren des 2-Äthylpyridin-N-oxids und des 2-n-Propylpyridin-N-oxids liegen bis jetzt keine Angaben vor. Es soll deshalb versucht werden, die Banden der N-oxide in ihren Zinkbromidkomplexen im Bereich 1700-600 cm^{-1} möglichst vollständig zuzuordnen (Tabelle 20). In diesen Bereich fallen neben der N-O-Valenzschwingung vor allem die N-O-Deformationsschwingung, die Ring-Valenzschwingungen $\nu(\text{C-C})$ und $\nu(\text{C-N})$ und die C-H-Deformationsschwingungen, die in den Abbildungen 49 bis 53 für die einzelnen Substitutionstypen dargestellt sind. Daneben sind noch einige Ring-Deformationsschwingungen (eine bei etwa 1000 cm^{-1} , 1-2 unterhalb 800 cm^{-1}) zu erwähnen, deren Wellenzahlen aber in Tabelle 20 nicht aufgeführt sind.

Bei den alkylsubstituierten Pyridin-N-oxiden sind im Bereich 1700 bis 600 cm^{-1} ferner die Absorptionsbanden einiger substituentinternen Schwingungen zu erwarten.

In den Bereich oberhalb 1700 cm^{-1} fallen neben Ober- und Kombinationsschwingungen lediglich die C-H-Valenzschwingungen, in den Bereich unterhalb 600 cm^{-1} neben Ring-Deformationsschwingungen z.B. bei den Picolin-N-oxiden die Deformationsschwingungen $\text{C-(CH}_3\text{)}$, wobei die Methylgruppe als Punkt der Masse 15 betrachtet wird [101,102]. Der Valenzschwingung $\nu(\text{C-CH}_3)$ konnte in zwei Fällen je eine Bande um 1230 cm^{-1} zugeordnet werden (Tabelle 20).

Die Spektren der N-oxid-Komplexe sind im Bereich 600-200 cm^{-1} durch Metall-Sauerstoff- und Metall-Halogen-Schwingungen unübersichtlich. Deshalb werden in Tabelle 21 für die Banden unterhalb 600 cm^{-1} der drei freien Picolin-N-oxide Zuordnungen gegeben.

In den Abbildungen 54 bis 58 sind die Infrarotspektren je eines N-oxid-Vertreterers (ZnBr_2 -Komplex) der fünf Substitutionstypen, unsubstituiert, 2-, 3-, 4-Substitution und 2,6-Disubstitution wiedergegeben.

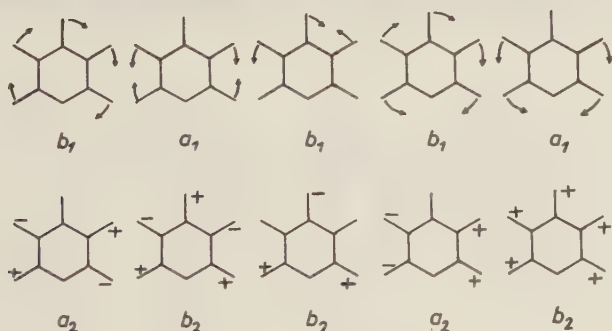


Abb. 49

C-H-Deformationsschwingungen des Pyridin-N-oxids (5 benachbarte H-Atome)

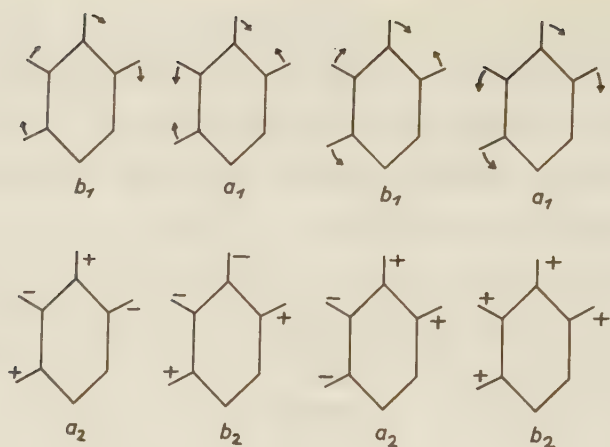


Abb. 50 C-H-Deformationsschwingungen der 2-substituierten Pyridin-N-oxide (4 benachbarte H-Atome)

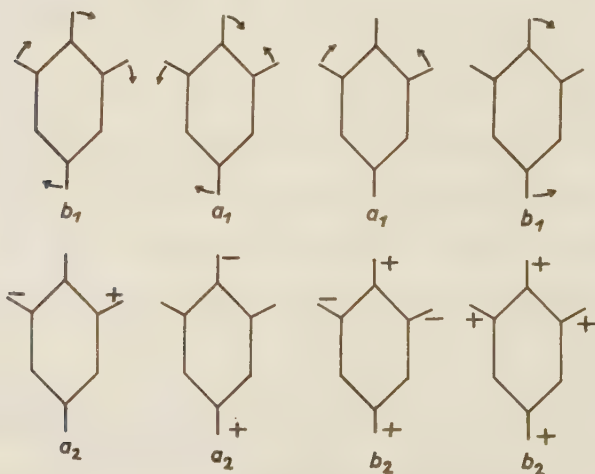


Abb. 51 C-H-Deformationsschwingungen der 3-substituierten Pyridin-N-oxide (H-Atome in 2,4,5,6-Position)

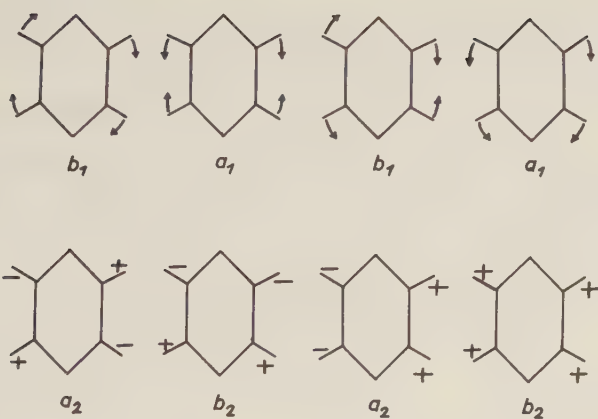


Abb. 52 C-H-Deformationsschwingungen der 4-substituierten Pyridin-N-oxide (H-Atome in 2,3,5,6-Position)

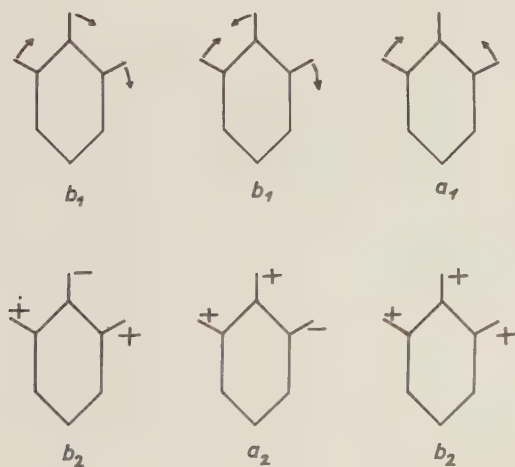


Abb. 53 C-H-Deformationsschwingungen der 2,6-disubstituierten Pyridin-N-oxide (3 benachbarte H-Atome)

Tabelle 20

Ligandenbanden in den Infrarotspektren der Komplexe

$\text{ZnBr}_2(\text{N-oxid})_2$ (Bereich $1700 - 600 \text{ cm}^{-1}$)

Schwingung	Bandenlage(cm^{-1}) bei Ligand			
	PyO	2-Pic	2-Äth	2-n-Prop
$\nu(\text{C-C})$ und $\nu(\text{C-N})$	1602 w	1610 m	1612 m	1612 m
	1580 w	1565 mw	1563 w	1568 w
	1462 vs	1490 s	1490 s	1492 s
	1400 w	1455 s ^{a)}	1440 s	1442 ms ^{a)}
		1411 w	1410 m	1421 m
C-H-Deform. in der Ebene	1242 m(b_1)	--	1285 mw(b_1)	1300 w(b_1)
	1172 m(a_1)	1155 w(a_1)	1159 w(a_1)	1157 ms(a_1)
			1152 w	
	1150 m(b_1)	1109 s(b_1)	1108 ms(b_1)	1120 m(b_1)
	1090 m(b_1)	1048 ms(a_1)	1042 mw(a_1)	1063 mw(a_1)
aus der Ebene	1066 m(a_1)			
	995 w	945 w(b_2)	956 w(b_2)	--
	962 w			
	922 mw(b_2)			
N-O-Deform.	768 vs(b_2)	770 vs(b_2)	772 s(b_2)	772 vs(b_2)
Asymm. u. symm. CH_3 - Def.	823 vs	842 vs	839 vs	840 ms
	810 m		833 vs	832 ms
Asymm. u. symm. CH_3 - Def.	--	1455 s ^{a)}	1457 m	1462 m
	--	1380 mw	1388 m	1378 w
CH_2 -Def.	--	--	1435 s	1442 ms ^{a)}

a) Zwei Banden fallen zusammen

Tabelle 20 Fortsetzung

Schwingung	Bandenlage(cm^{-1}) bei Ligand			
	3-Pic	4-Pic	4-MeO	2,6-Lut
v(C-C) und v(C-N)	1603 mw	1620 m	1630 s	1612 ms
	1572 mw	--	1567 s	1572 ms
	1487 s	1490 vs	1495 vs	1518 m
	1425 ms	1457 ms ^{a)}	1432 s	1490 s
C-H-Def. in der Ebene	1303 w(b ₁)	1310 m(b ₁)	1309 s(b ₁)	--
	1169 s(a ₁)	1180 vs(a ₁)	--	1162 s(b ₁)
	1162 vs			
	1115 w(b ₁)	1117 ms(b ₁)	1108 m(b ₁)	1095 ms(a ₁)
	1088 ms(a ₁)	1035 m(a ₁)	1102 m 1029 ms(a ₁)	
aus der Ebene	937 s(b ₂)			917 mw
	912 m(a ₂)			910 mw
	792 vs(b ₂)	832 vs(b ₂)	840 s(b ₂)	797 vs(b ₂)
N-O-Def.	868 m	850 vs	850 s	830 vs
Asymm. u. symm.CH ₃ - Def.	1450 m	1457 ms ^{a)}	1467 m	1452 s
	1440 sh			
	1372 m	1378 m 1371 m	1454 s	1385 ms 1377 ms
v(C-CH ₃)	1239 ms	1227 m	--	?
CH ₃ - Rocking	1022 mw	1047 mw	--	1033 m 1022 ms

a) Zwei Banden fallen zusammen

Intensitätsangaben: vs= sehr stark, s= stark, ms= mäßig stark
m= mäßig, mw= mäßig schwach, w= schwach

Tabelle 21

Infrarotspektren der Picolin-N-oxide im Bereich
600 - 200 cm^{-1} (Nujol)

Schwingung	Bandenlage(cm^{-1}) bei Picolin-N-oxid		
	2-	3-	4-
Ring-Deform. in der Ebene	553 s	558 s	522 m
		524 m	
aus der Ebene	472 m	493 s	482 m
	450 m	440 m	468 m
(C-CH ₃)-Deform. in der Ebene	338 m	308 s	338 m
			320 w
aus der Ebene	228 m	238 s	230 s

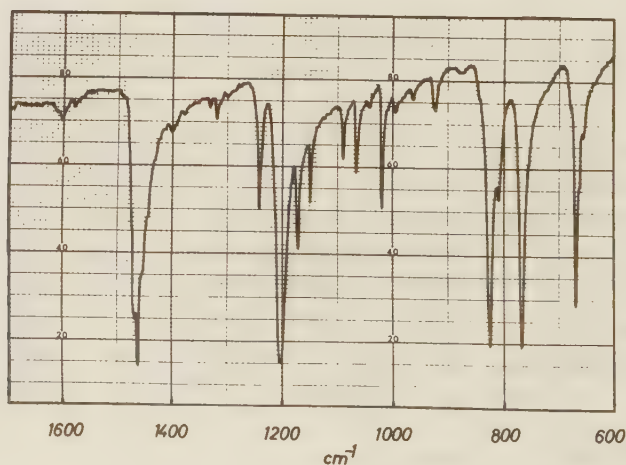


Abb. 54

Infrarotspektrum des ZnBr_2 (Pyridin-N-oxid)₂
(KBr-Preßling)

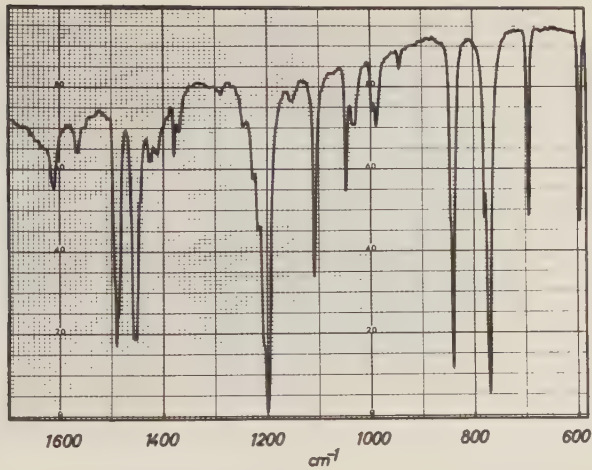


Abb. 55 Infrarotspektrum des $\text{ZnBr}_2(2\text{-Picolin-N-oxid})_2$
(KBr-Preßling)

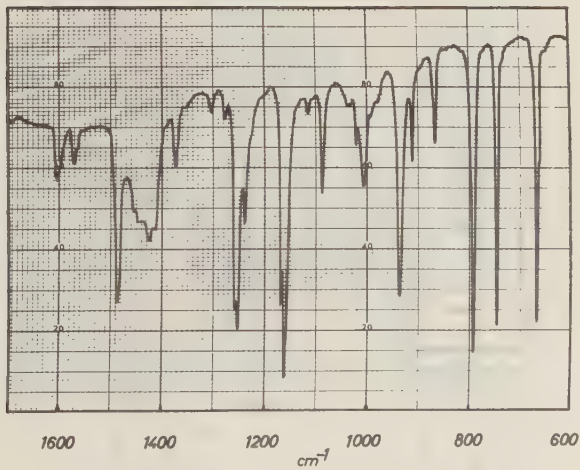


Abb. 56 Infrarotspektrum des $\text{ZnBr}_2(3\text{-Picolin-N-oxid})_2$
(KBr-Preßling)

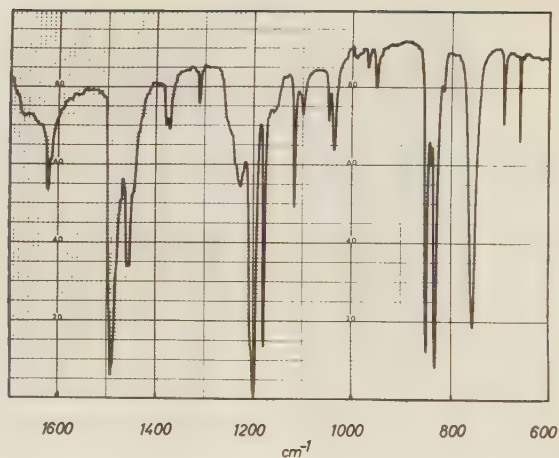


Abb. 57 Infrarotspektrum des ZnBr_2 (4-Picolin-N-oxid)₂
(KBr-Preßling)

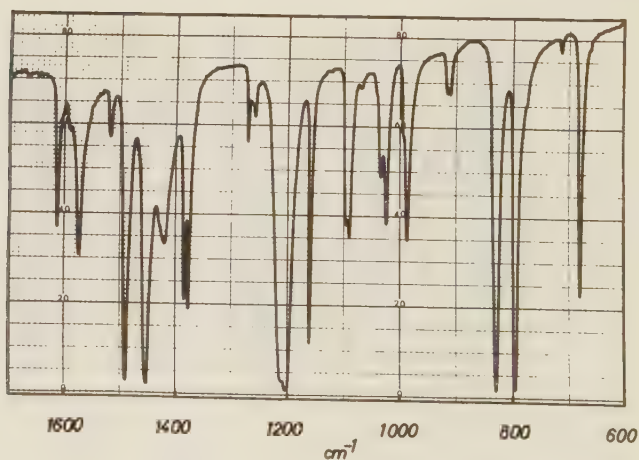


Abb. 58 Infrarotspektrum des ZnBr_2 (2,6-Lutidin-N-oxid)₂
(KBr-Preßling)

3222 Infrarotspektren der Zinkhalogenidkomplexe

Nach allem, was bisher über Zinkkomplexe der Koordinationszahl vier bekannt ist, durfte erwartet werden, daß die Komplexe $\text{ZnX}_2(\text{N-oxid})_2$ tetraedrisch aufgebaut sind. Kidd, Sager und Watson [37] aber glauben, daß die Dimensionen der Elementarzellen und die Raumgruppe ($C 2/c$ oder Cc) der kristallinen Komplexe $\text{ZnCl}_2(\text{Pyridin-N-oxid})_2$, $\text{ZnCl}_2(4\text{-Picolin-N-oxid})_2$ und $\text{ZnCl}_2(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_2$ deren trans-planare Struktur beweisen.

Trans-planare Komplexe MeX_2Y_2 , z.B. $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ [103], weisen im Infrarotspektrum jeweils nur eine Me-X- und Me-Y-Valenzschwingungsbande auf. Für tetraedrische Moleküle MeX_2Y_2 dagegen sind jeweils zwei infrarotaktive Valenzschwingungen (Abbildung 59) zu erwarten.

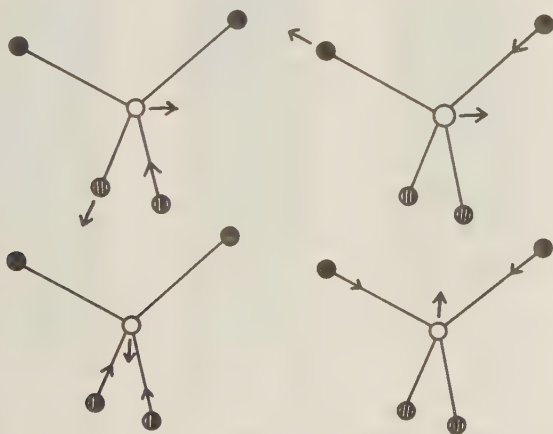


Abb. 59 Valenzschwingungen tetraedrischer Moleküle MeX_2Y_2

Tatsächlich enthalten fast alle Infrarotspektren der Zinkchlorid- und Zinkbromidkomplexe zwei Banden $\nu(\text{Zn-X})$, die aber leider in einigen Fällen mit anderen Banden zusammenfallen. Vergleicht man einerseits die Spektren der Komplexe mit dem gleichen Halogen, andererseits die der Komplexe mit dem gleichen N-oxid untereinander, gewinnt man ein hohes Maß an Sicherheit in der Zuordnung der Zink-Halogen- bzw. Zink-Sauerstoff-Valenzschwingungen (Tabelle 22).

Obwohl meist nur eine Zink-Sauerstoff-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, sind die Komplexe $\text{ZnX}_2(\text{N-oxid})_2$ wie die entsprechenden Pyridin-Komplexe [104,105] mit größter Wahrscheinlichkeit tetraedrisch gebaut.

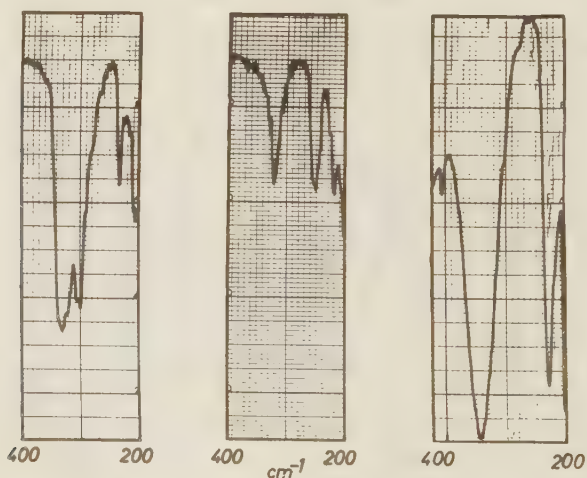


Abb. 60 Infrarotspektren (Nujol) der Komplexe $\text{ZnX}_2(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ (X = Cl links, X = Br Mitte, X = I rechts)

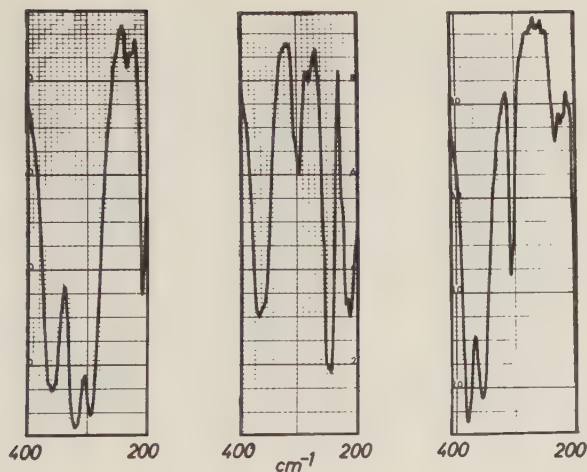


Abb. 61 Infrarotspektren(Nujol) der Komplexe ZnX_2 (3-Picolin-N-oxid)₂ (X= Cl links, X= Br Mitte, X= J rechts)

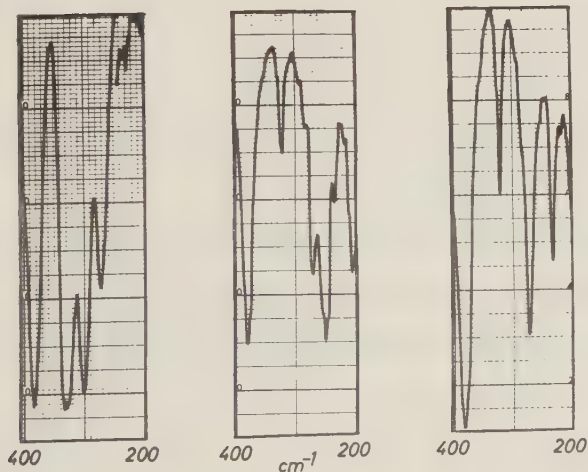


Abb. 62 Infrarotspektren(Nujol) der Komplexe ZnX_2 (4-Picolin-N-oxid)₂ (X=Cl links, X=Br Mitte, X=J rechts)

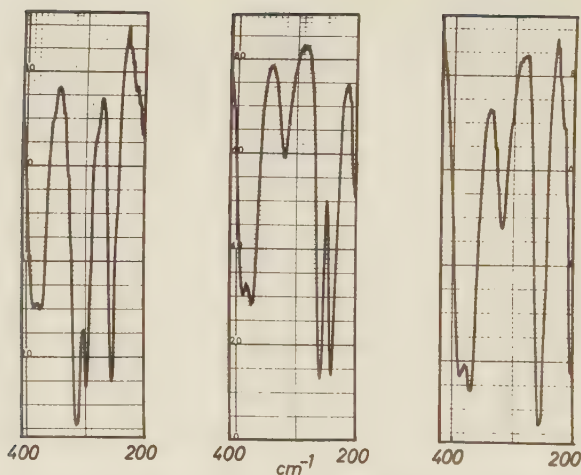


Abb. 63 Infrarotspektren(Nujol) der Komplexe ZnX_2 (2,6-Lutidin-N-oxid)₂ (X=Cl links, X=Br Mitte, X=J rechts)

Die Bindung der N-oxide in den Zinkkomplexen kann nur durch Zn-O- σ -Bindungen erfolgen. Kann man sterische Effekte außer Acht lassen, so sollte der Komplex mit dem N-oxid der größten σ -Donatorstärke die größte Metall-Sauerstoff-Bindungsordnung, das heißt die höchste Wellenzahl der Zn-O-Valenzschwingung haben.

Ordnet man die Bande zwischen 290 und 270 cm^{-1} in den Infrarotspektren der Komplexe des 4-Picolin-N-oxids (Abb. 62) und des 4-Methoxypyridin-N-oxids aber $\nu(\text{Zn-O})$ zu, wäre das keineswegs der Fall. Es ergäbe sich eine unverständliche Anordnung der N-oxide z.B. nach der σ -Donatorstärke gegenüber Zinkjodid: 3-Picolin-N-oxid > Pyridin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 4-Picolin-N-oxid $\sim$ 4-Methoxypyridin-N-oxid > 2,6-Lutidin-N-oxid.

Tabelle 22

Infrarotdaten der Komplexe $\text{ZnX}_2(\text{N-oxid})_2$ (Nujol)

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})			Zuordnung
	X= Cl	X= Br	X= J	
PyO	1203(-47) 330 ^{a)} 305 300	1202(-48) 322 250 220 ^{b)}	1202(-48) 345	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$
2-Pic	1200(-52) 320 ^{a)} 300	1198(-54) 335 250 205	1200(-52) 332	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$
3-Pic	1253(-27) 360 321 ^{b)} 295	1250(-30) 362 242 210	1258(-22) 380 357	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$
4-Pic	1198(-57) 273 320 ^{b)} 302	1197(-58) 270 250 207	1198(-57) 272	$\nu(\text{N-O})$ $\delta(\text{O-Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$
2-Äth	1199(-38) 298 ^{a)} 315	1197(-40) 295 250 203	1203(-34) 1197(-40) 295	$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$
2-n-Prop	1193(-50) 270 247 342 ^{b)}	1193(-50) 267 ^{a)} 213		$\nu(\text{N-O})$ $\nu(\text{Zn-O})$ $\nu(\text{Zn-X})$

a) $\nu(\text{Zn-O}) + \nu(\text{Zn-X})$

b) + Ligandenbande

Tabelle 22 Fortsetzung

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})			Zuordnung
	X= Cl	X= Br	X= J	
2,6-Lut	1202(-41)	1203(-40)	1208(-35)	$\nu(\text{N-O})$
			1199(-44)	
	257	260	258	$\nu(\text{Zn-O})$
	316 ^b	241		$\nu(\text{Zn-X})$
	300			
4-MeO	1200(-10)	1195(-15)	1194(-16)	$\nu(\text{N-O})$
	286		273	$\delta(\text{O-Zn-O})$
	330	260		$\nu(\text{Zn-X})$
	305			

Die problematische Bande der Zinkkomplexe der beiden 4- substituierten Pyridin-N-oxide muß deshalb der Deformationsschwingung $\delta(\text{O-Zn-O})$ zugeordnet werden. Eine $\nu(\text{Zn-O})$ zukommende Bande könnte bei den 4-Picolin-N-oxid-Komplexen unter der erheblich verschobenen Ligandenbande (340 cm^{-1} im freien 4-Picolin-N-oxid) bei etwa 380 cm^{-1} verborgen sein(Abb. 62). $\delta(\text{O-Zn-O})$ zuzuordnende Banden dürften in den Infrarotspektren der meisten übrigen Komplexe unterhalb 200 cm^{-1} liegen. Die Bande bei 210 cm^{-1} des $\text{ZnCl}_2 \cdot (3\text{-Picolin-N-oxid})_2$ (Abb. 61 links) könnte $\delta(\text{O-Zn-O})$ zukommen.

Mit den $\nu(\text{Zn-O})$ -Wellenzahlen ergeben sich die Anordnungen der N-oxide nach der Metall-Sauerstoff-Bindungsordnung in den ZnJ_2 -Komplexen:

3-Picolin-N-oxid > Pyridin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 2,6-Lutidin-N-oxid,

in den ZnBr_2 -Komplexen:

3-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > Pyridin-N-oxid > 2-Äthyl-

pyridin-N-oxid > 2-n-Propylpyridin-N-oxid > 2,6-Lutidin-N-oxid.

Diese Anordnungen zeigen, daß die sterischen Effekte der Alkylgruppen in 2- und in 2,6-Stellung deren induktive Effekte nicht oder nur teilweise zum Tragen kommen lassen. Kalottenmodelle zeigen, daß die Halogenatome und die Alkylgruppen, besonders in den 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexen, sich gegenseitig behindern.

3223 Infrarotspektren der Cadmiumhalogenidkomplexe

Bei den Cadmiumkomplexen können die Infrarotspektren vor allem deshalb wenig über die Struktur aussagen, weil alle Valenzschwingungen $\nu(\text{Cd-Br})$ und $\nu(\text{Cd-J})$ Frequenzen unterhalb der Registriergrenze aufweisen und der $\nu(\text{Cd-Cl})$ -Schwingungsbereich Ligandenbanden aufweist.

Mit Cadmiumchlorid- und bromid und den substituierten Pyridinen 2-,3-,4-Picolin und 2,6-Lutidin konnten Komplexe der Zusammensetzungen CdX_2Y_2 , CdX_2Y und $\text{Cd}_3\text{X}_6\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{Hal}$, $\text{Y} = \text{subst. Pyridin}$) erhalten werden [104]. Alle Komplexe sind nach Ansicht der Autoren über Halogenbrücken polymer aufgebaut und enthalten Cadmium in oktaedrischer Umgebung.

Die polymer oktaedrische Struktur ist auch bei den Komplexen der Zusammensetzungen $\text{CdX}_2(\text{N-oxid})_2$, $[\text{CdX}_2(\text{N-oxid})]_n$, $\text{Cd}_2\text{Cl}_6(\text{N-oxid})_2$ und $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{N-oxid})]_n$ möglich. Zumindest bei den Cadmiumchloridkomplexen kann aber ein gewichtiges Argument gegen sie angeführt werden: Nach Clark [106] fallen die Frequenzen von Metall-Halogen-Valenzschwingungen mit steigender Koordinationszahl des Metalls (z.B. CoCl_2

Valenzschwingung zu erwarten ist.

Wie beim Zink können die Banden unterhalb 300 cm^{-1} in den Spektren der Cadmiumkomplexe 4-substituierter Pyridin-N-oxide vernünftigerweise nicht Cd-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Diese Banden (Abb. 64) repräsentieren vermutlich Deformationsschwingungen $\delta(\text{O-Cd-X})$.

Abbildung 65 stellt die Infrarotspektren der 3-Picolin-N-oxid-Komplexe der Cadmiumhalogenide im fernen Infrarot gegenüber. Über die Struktur des $[\text{CdBr}_2(\text{3-Picolin-N-oxid})(\text{H}_2\text{O})]$ kann nichts ausgesagt werden. Nach $\delta(\text{H-O-Cd})$ ist Wasser koordinativ gebunden. $\nu(\text{Cd-O}(\text{H}_2\text{O}))$ liegt wahrscheinlich bei 265 cm^{-1} . Monomer tetraedrische oder polymer oktaedrische (über Brombrücken) Strukturen wären denkbar.

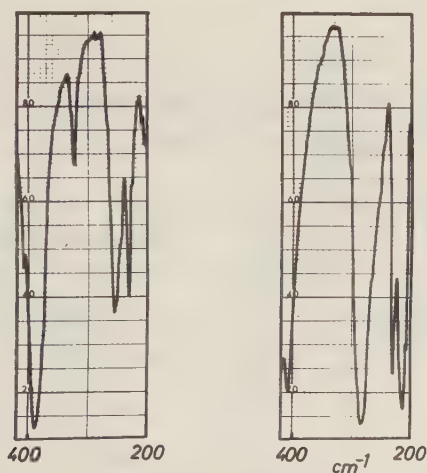


Abb. 64 Infrarotspektren von $\text{Cd}_2\text{J}_4(4\text{-Picolin-N-oxid})_2$ (links) und $\text{Cd}_2\text{J}_4(4\text{-Methoxypyridin-N-oxid})_2$ (rechts) in Nujol

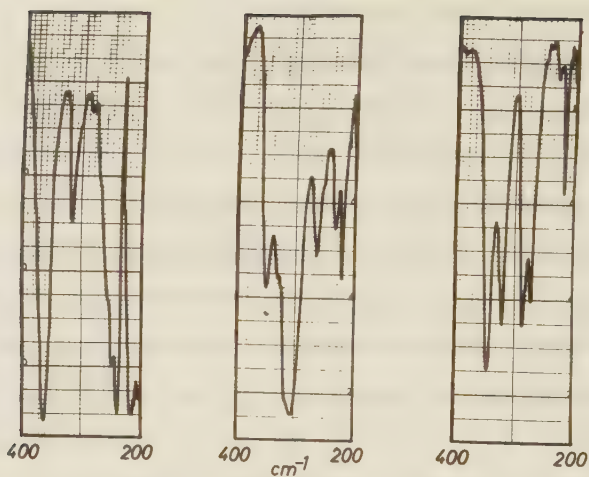


Abb. 65 Infrarotspektren von $\text{Cd}_4\text{Cl}_8(3\text{-Picolin-N-oxid})_2$ (links), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Picolin-N-oxid})(\text{H}_2\text{O})]$ (Mitte) und $\text{CdJ}_2(3\text{-Picolin-N-oxid})_2$ (rechts) in Nujol

Tabelle 23

Infrarotdaten der Komplexe $\text{CdJ}_2(\text{N-oxid})_2$

($>600 \text{ cm}^{-1}$ KJ-Preßling, $<600 \text{ cm}^{-1}$ Nujol)

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})	Zuordnung
3-Picolin-N-oxid	1258(-22)	$\nu(\text{N-O})$
	1250(-30)	
	345	
	288	$\nu(\text{Cd-O})$
	272	
2-Äthylpyridin-N-oxid	1206(-31)	$\nu(\text{N-O})$
	1192(-45)	
	290	$\nu(\text{Cd-O})$

Tabelle 24

Infrarotdaten der Komplexe $\text{Cd}_2\text{X}_4(\text{N-oxid})_2$, $\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{N-oxid})_2$ und $\text{Cd}_4\text{Cl}_8(\text{N-oxid})_2$ (X = Cl: gesamter Bereich Nujol, X = Br, J: $>600\text{ cm}^{-1}$ KBr- bzw. KJ-Preßling, $<600\text{ cm}^{-1}$ Nujol)

a) + Ligandenbande

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})			Zuordnung
	X= Cl	X= Br	X= J	
PyO	1209	1210	1210	$\nu(\text{N-O})$
	1200	1202		
	360	340	345	$\nu(\text{Cd-O})$
	239			$\nu(\text{Cd-Cl})$
2-Pic	1220	1195	1201	$\nu(\text{N-O})$
	1209			
	298	335 ^{a)}	335	$\nu(\text{Cd-O})$
	235			$\nu(\text{Cd-Cl})$
3-Pic	1252			$\nu(\text{N-O})$
	362			$\nu(\text{Cd-O})$
	238			$\nu(\text{Cd-Cl})$
	215 ^{a)}			
4-Pic	1208	1202	1202	$\nu(\text{N-O})$
	--	260	257	$\delta(\text{O-Cd-X})$?
4-MeO			1200	$\nu(\text{N-O})$
			285	$\delta(\text{O-Cd-X})$?
			215	
2-Äth	1192			$\nu(\text{N-O})$
	242			$\nu(\text{Cd-Cl})$
	215 ^{a)}			
2-n-Prop	1193			$\nu(\text{N-O})$
	250			$\nu(\text{Cd-O})$
	242			$\nu(\text{Cd-Cl})$
	210			
2,6-Lut	1213	1185	1192	$\nu(\text{N-O})$
	242	260	250	$\nu(\text{Cd-O})$
	242			$\nu(\text{Cd-Cl})$

3224 Infrarotspektren der Quecksilberhalogenidkomplexe

Eine noch nicht abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse am Pyridin-N-oxid-Komplex des HgCl_2 brachte aber bereits das Ergebnis, daß der Komplex dimer gebaut ist [107]. Molekulargewichtsbestimmungen mit den 4-Picolin-N-oxid-Komplexen von HgCl_2 und HgBr_2 (Abschnitt 321) führten zum gleichen Ergebnis. Sie machten sogar den dimeren Aufbau über Halogenbrücken wahrscheinlich.

Was konnten die Infrarotspektren zur Strukturermittlung beitragen? Von den Hg-X-Valenzschwingungen war die größte Information zu erwarten. Nimmt man dimeren Aufbau über Halogenbrücken an, so sind drei Hg-X-Valenzschwingungen zu erwarten, eine unter Beteiligung der endständigen Halogenatome, zwei unter Beteiligung der Brückenhalogenatome. Endständige und Brückenhalogenatome sind nämlich hinsichtlich ihrer Bindungskräfte nicht identisch. Man hat sich das dimere Molekül also aus zwei Tetraedern XYHgZ_2 aufgebaut zu denken.

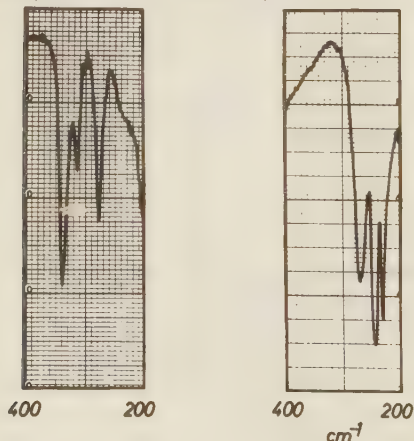


Abb. 66

Infrarotspektren von $\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ (links) und $\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{Pyridin-N-oxid})_2$ (rechts) in Nujol

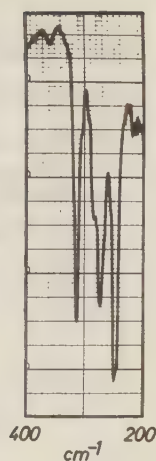


Abb. 67

Infrarotspektren von Hg_2Cl_4 (2-Picolin-N-oxid)₂ (links) und Hg_2Br_4 (2-Picolin-N-oxid)₂ (rechts) in Nujol

Abb. 68

Infrarotspektren von Hg_2Cl_4 (3-Picolin-N-oxid)₂ (links) und Hg_2Br_4 (3-Picolin-N-oxid)₂ (rechts) in Nujol

Vergleicht man die Infrarotspektren der HgCl_2 - und HgBr_2 -Komplexe des Pyridin-N-oxids (Abb. 66) einerseits und die der HgCl_2 -Komplexe des Pyridin-N-oxids und 2-Picolin-N-oxids (Abb. 67 links) andererseits, ergeben sich für den HgCl_2 -Pyridin-N-oxid-Komplex drei Hg-Cl -Valenzschwingungen, von denen eine mit $\nu(\text{Hg-O})$ zusammenfällt. Die dimere Struktur dieses Komplexes scheint daher gesichert zu sein. Die Bande bei 340 cm^{-1} wird $\nu(\text{Hg-Cl})$ unter Beteiligung der endständigen Halogenatome, die beiden anderen $\nu(\text{Hg-Cl})$ unter Beteiligung der Brückenhalogenatome zugeordnet.

Tabelle 25

Infrarotdaten der Komplexe $\text{Hg}_2\text{X}_4(\text{N-oxid})_2$ (Nujol)

- a) $\nu(\text{Hg-O})$ und $\nu(\text{Hg-Cl})$ fallen zusammen
 b) $\nu(\text{Hg-X})$ fällt mit Ligandenbande zusammen

Die Indices $_e$ und $_b$ bedeuten endständige und Brückenhalogen

N-oxid	Bandenlage(cm^{-1})		Zuordnung
	X= Cl	X= Br	
PyO	1204(-46)	1200(-50)	$\nu(\text{N-O})$
	1188(-62)		
	340	246	$\nu(\text{Hg-X}_e)$
	315		$\nu(\text{Hg-Cl}_b)$
	278 ^{a)} 278 ^{a)}	272	$\nu(\text{Hg-O})$
2-Pic	1199(-53)	1197(-55)	$\nu(\text{N-O})$
	340 ^{b)}	240	$\nu(\text{Hg-X}_e)$
	292		$\nu(\text{Hg-Cl}_b)$
2-Äth		1198(-39)	$\nu(\text{N-O})$
		240	$\nu(\text{Hg-Br}_e)$
		210	$\nu(\text{Hg-Br}_b)$
3-Pic	1257(-23)	1252(-28)	$\nu(\text{N-O})$
	342	250	$\nu(\text{Hg-X}_e)$
	288 ^{a)}	272	$\nu(\text{Hg-Cl}_b)$ $\nu(\text{Hg-O})$
4-Pic	1207(-48)	1195(-60)	$\nu(\text{N-O})$
	1198(-57)		
	342 ^{b)} 290	242 ^{b)}	$\nu(\text{Hg-X}_e)$ $\nu(\text{Hg-Cl}_b)$
2,6-Lut	1190(-53)	1194(-49)	$\nu(\text{N-O})$
	357	250	$\nu(\text{Hg-X}_e)$
	240	210	$\nu(\text{Hg-Br}_b)$ $\nu(\text{Hg-O})$
4-MeO	1192(-18)		$\nu(\text{N-O})$
	342		$\nu(\text{Hg-Cl}_e)$
	289		$\nu(\text{Hg-Cl}_b)$

Auch die anderen Komplexe sind mit größter Wahrscheinlichkeit dimer aufgebaut, wenn auch bei ihnen der Beweis an Hand des Infrarotspektrums nicht geführt werden kann: In den Spektren der übrigen HgCl_2 -Komplexe ist die mittelstarke 315 cm^{-1} -Bande des Pyridin-N-oxid-Komplexes von Ligandenbanden verdeckt. Die Wellenzahlen der Valenzschwingungen $\nu(\text{Hg-Br})$ unter Beteiligung der Brückenbromatome liegen um oder unter 200 cm^{-1} .

Die wichtigsten spektralen Daten enthält Tabelle 25.

Da Infrarotdaten der tetraedrischen Komplexe

$\text{Hg}_2\text{X}_4(\text{R}_2\text{S})_2$ (dimer über Halogenbrücken) nicht zur Verfügung stehen, sollen die $\nu(\text{Hg-X})$ -Daten der Tabelle 25 mit den $\nu(\text{Me-X})$ -Wellenzahlen der planaren Gebilde $[\text{Me}_2\text{X}_6]^{2-}$ (Me= Pd, Pt und X= Cl, Br, J) [108] und $\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{R}_2\text{S})_2$ [109] verglichen werden. Das ist sinnvoll, da für Zahl und Art der Metall-Halogen-Schwingungen dimerer planarer und tetraedrischer Komplexe der gleichen Zusammensetzung dasselbe gilt. Zwei Zuordnungsbeispiele aus den eben zitierten Arbeiten mögen zur Bestätigung der in Tabelle 25 getroffenen Zuordnungen dienen:

$\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{S})_2$: $\nu(\text{Pd-Cl}_e)$ 350 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd-Cl}_b)$ $306,286 \text{ cm}^{-1}$
 $[\text{Pt}_2\text{Br}_6]^{2-}$: $\nu(\text{Pt-Br}_e)$ $243,237 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-Br}_b)$ $211,196 \text{ cm}^{-1}$
(2 Schwingungen $\nu(\text{Pt-Br}_e)$ wegen der zwei endständigen Bromatome pro Platinatom)

Hg-O-Valenzschwingungen konnten nur in wenigen Fällen zugeordnet werden.

323 Leitfähigkeitsmessungen

Die molaren Leitfähigkeiten der Cadmiumhalogenidkomplexe wurden aus den gemessenen Widerständen der Lösungen unter Zugrundelegen der in Abschnitt 3223 diskutierten Mehrkernstrukturen errechnet.

Tabelle 26

Leitfähigkeiten pro Cadmiumatom der Komplexe $\text{Cd}_n\text{X}_{2n}(\text{N-oxid})_2$ in Dimethylformamid (10^{-3} molare Lösungen)

N-oxid	$\Lambda(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1})$ pro Cadmiumatom		
	X= Cl	X= Br	X= J
Pyridin-N-oxid	14	15	16,5
2-Picolin-N-oxid	14	15	16,5
2-Äthylpyridin-N-oxid	12	--	19
2-n-Propylpyridin-N-oxid	13	--	--
3-Picolin-N-oxid	13	--	19
4-Picolin-N-oxid	14	15	17
2,6-Lutidin-N-oxid	13	15	17

Die niedrigen Leitfähigkeiten pro Cadmiumatom, die von den Chlorid- über die Bromid- zu den Jodidkomplexen leicht ansteigen, weisen auf die geringe Dissoziation der Komplexe hin.

33 Extraktionsversuche mit Pyridin-N-oxiden

Das Extraktionsvermögen alkylsubstituierter Pyridin-N-oxide ist kaum bekannt. Lediglich die Verteilung von

Uranylnitrat zwischen Wasser und Lösungen von 2-Amyl- und 2-Nonyl-Pyridin-N-oxid in inerten organischen Lösungsmitteln wurde untersucht [110,111] .

Extraktionsuntersuchungen mit dem System wässrige ZnJ_2 - bzw. CdJ_2 -Lösung- Lösung eines alkylsubstituierten Pyridin-N-oxids in Benzol oder Chloroform- hatten zum Ziel:

1. Die Bestimmung der Zusammensetzung des extrahierten Komplexes.
2. Die Ermittlung der von H. Specker [112,113] für Extraktionssysteme der untersuchten Art eingeführten heterogenen Verteilungskonstanten K_D , die allgemein so definiert sind:

$$K_D = \frac{[MeX_n Y_r]_{org}}{[Me^{n+}]_{H_2O} \cdot [X^-]_{H_2O}^n \cdot [Y]_{org}^r} \quad (1)$$

(Me= Metall, X= Halogenid, Y = Extraktionsmittel)

Die Zusammensetzung der Komplexe in der organischen Phase und die K_D -Werte können mittels der von Mc Kay [114] und Irving [115] auf zweiphasige Systeme übertragenen logarithmischen Methode erhalten werden:

Einführung des Verteilungskoeffizienten und Logarithmieren der Gleichung (1) ergibt:

$$\log D = \log K_D + n \log [X^-] + r \log [Y]$$

Zur Bestimmung von r, der Solvensligandenzahl, hält man die Zusammensetzung der wässrigen Phase konstant und variiert [Y] in der organischen Phase und trägt im logarithmischen Maßstab [Y](Abszisse) gegen D(Ordinate) auf. Die Steigung der resultierenden Geraden ergibt r, mit dem Ordinatenabschnitt

A läßt sich K_D nach der Gleichung

$$\log K_D = A - n \log [X^-]$$

berechnen.

In allen hier zu beschreibenden Versuchen wurden die Komplexe $\text{MeJ}_2(\text{N-oxid})_2$ mit $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}$ und $\text{N-oxid} = 2\text{-Äthylpyridin-N-oxid}, 2\text{-n-Propylpyridin-N-oxid}$ und $2,6\text{-Lutidin-N-oxid}$ extrahiert.

K_D ist eine thermodynamische Konstante. Zur Berechnung der K_D -Werte sind also die Aktivitäten der Reaktionspartner heranzuziehen. Die Konzentrationen der Pyridin-N-oxide und der Komplexe $\text{MeJ}_2(\text{N-oxid})_2$ in der organischen Phase wurden so niedrig gehalten, daß Konzentration = Aktivität gesetzt werden konnte. Für die wässrigen CdJ_2 -Lösungen dagegen mußten mittlere Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden [116].

Die mit der logarithmischen Methode erhaltenen K_D -Werte enthält Tabelle 27.

Tabelle 27

K_D -Werte für Verteilungen des Cadmiumjodids

Extraktionsmittel Y	K_D -Werte für Y in	
	Benzol	Chloroform
2-Äthylpyridin-N-oxid	$1,6 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$
2-n-Propylpyridin-N-oxid	$1,8 \cdot 10^6$	---
2,6-Lutidin-N-oxid	$6,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$

Die wässrigen Zinkjodidlösungen wurden wegen teilweiser Hydrolyse des ZnJ_2 erst unmittelbar vor einem Extraktionsversuch aus Zinksulfat- und Kaliumjodid-Lösungen be-

reitet. Für dieses wässrige System sind aber keine Aktivitätskoeffizienten bekannt. Berücksichtigt man lediglich mittlere Aktivitätskoeffizienten für Zinkjodid [117,118], erhält man für eine bestimmte heterogene Reaktion bei drei verschiedenen Zinkjodidkonzentrationen (0,01 bis 0,1 m) bemerkenswert übereinstimmende " K_D "-Werte. Trotzdem scheint beim Vergleich der so erhaltenen Werte mit den K_D -Werten der Cadmiumjodid-Verteilungsreaktionen Vorsicht geboten. Die Verteilungskonstanten dürften bei Zinkjodid aber etwa um den Faktor 10^4 kleiner sein als bei Cadmiumjodid.

4 A r b e i t s v o r s c h r i f t e n

41 Darstellung der Pyridin-N-oxid-Komplexe der Metalle der ersten Übergangsperiode

411 Vanadinkomplexe

Die Suspension von 0,47 g (3 mMole) VCl_3 in 20 ml Äthanol wird mit 1,60 g $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (10 mMole) in 20 ml Äthanol versetzt, wobei eine grünbraune Lösung resultiert. Diese wird unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer zum Sieden erhitzt. Die Zugabe von 2,18 g (20 mMole) 2-Picolin-N-oxid in 20 ml Äthanol führt zu einem Farbumschlag der Lösung nach tiefblau. Nach etwa 15 Minuten Rückflußkochens läßt man die Lösung abkühlen, wobei der entstandene Komplex langsam kristallisiert. Die tiefblauen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert und nach dem Absaugen des Lösungsmittels gründlich mit Äthanol und Äther gewaschen.

Die Darstellung der übrigen Komplexe erfolgt auf die gleiche Weise, nur wird bei der Bereitung der Komplexe des 2-Äthylpyridin-N-oxids und des 2,6-Lutidin-N-oxids wegen deren größerer Löslichkeit nur die halbe Menge Äthanol verwendet.

Tabelle 28

Komplex Farbe, Zers. Punkt (°C)	Analysendaten(%)
$[\text{VO}(\text{2-Pic})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 192-192,5	Ber.: C 41,04 H 4,02 N 7,98 Gef.: C 40,68 H 4,03 N 7,69

Tabelle 28 Fortsetzung

$[\text{VO}(\text{2-Äth})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 178-179	Ber.: C 44,34 H 4,78 N 7,39 Gef.: C 44,18 H 4,82 N 7,27
$[\text{VO}(\text{3-Pic})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 154-156	Ber.: C 41,04 H 4,02 N 7,98 Gef.: C 40,72 H 4,21 N 7,75
$[\text{VO}(\text{2,6-Lut})_4](\text{ClO}_4)_2$ hellblau, 164-166	Ber.: C 44,34 H 4,78 N 7,39 Gef.: C 44,18 H 4,93 N 7,55

412 Chromkomplexe

Bereits nach kurzem Rückflußkochen einer Lösung von 1,37 g (3 mMole) Hexaquochromperchlorat und 2,18 g (20 mMole) 3-Picolin-N-oxid in 30 ml Methanol kristallisiert ein Teil des entstandenen Komplexes aus der heißen Lösung aus. Die siedende Lösung wird insgesamt eine halbe Stunde gerührt. Der in der Kälte isolierte Komplex wird nach Umkristallisation aus Methanol in Form hellgrüner, verfilzter Nadeln erhalten, die mit Methanol und Äther gewaschen werden.

Zur Darstellung des 4-Picolin-N-oxid-Komplexes bzw. des 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexes wird bei gleichen Molverhältnissen der Reaktionspartner in 150 ml bzw. 15 ml Äthanol gearbeitet. Nach halbstündigem Rückflußkochen kristallisieren die Komplexe in der Kälte. Der grüne 4-Picolin-N-oxid-Komplex wird aus Äthanol umkristallisiert und nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Äthanol und Äther gewaschen. Der nur in sehr geringer Menge anfallende 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplex kann nicht umkristallisiert werden.

Tabelle 29

Komplex Farbe, Schmelzpunkt(°C)	Analysendaten(%)
$[\text{Cr}(3\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_3$ hellgrün, 239-241	Ber.: C 43,02 H 4,21 N 8,36 Gef.: C 43,06 H 4,35 N 8,08
$[\text{Cr}(4\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ grün, 227-230	Ber.: C 41,53 H 4,45 N 8,07 Gef.: C 41,50 H 4,58 N 8,11
$[\text{Cr}(\text{Lut})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{Lut})$ farblos, 186-188	Ber.: C 48,54 H 5,24 N 8,09 Gef.: C 48,54 H 5,55 N 7,57

413 Mangankomplexe

Beim Zusammengießen von jeweils 10 ml praktisch farb-
loser äthanolischer Lösungen von 3 mMolen(1,09 g) Hexaquo-
manganperchlorat und 20 mMolen des jeweiligen N-oxids
(2,18 g Picolin-N-oxide, 2,46 g 2-Äthylpyridin-N-oxid)
tritt Gelbfärbung auf. Die gelben Lösungen werden etwa ei-
ne halbe Stunde am Rückfluß gekocht und anschließend in
einer Tiefkühltruhe auf -30 °C abgekühlt. Nach einigen
Stunden kristallisieren die gelben Komplexe, die sich durch
Licht- oder Lufteinwirkung nach einiger Zeit grün färben.

Tabelle 30

Komplex Farbe, Schmelzpunkt(°C)	Analysendaten(%)
$[\text{Mn}(2\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2$ hellgelb, 142,5-144	Ber.: C 47,59 H 4,66 N 9,25 Gef.: C 47,52 H 4,92 N 9,01
$[\text{Mn}(2\text{-Äth})_6](\text{ClO}_4)_2$ hellgelb, 136-138	Ber.: C 50,81 H 5,48 N 8,47 Gef.: C 50,16 H 5,56 N 8,48

Tabelle 30 Fortsetzung

$[\text{Mn}(3\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2$ gelb, 160-161,5	Ber.: C 47,59 H 4,66 N 9,25 Gef.: C 47,42 H 4,93 N 8,89
$[\text{Mn}(4\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2$ goldgelb, 200-202	Ber.: C 47,59 H 4,66 N 9,25 Gef.: C 48,23 H 4,85 N 9,36

414 Eisenkomplexe

Eine siedende Lösung von 1,36 g(12,5 mMole) 2-Picolin-N-oxid in 20 ml Äthanol wird mit 1,03 g(2 mMole) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in ebenfalls 20 ml Äthanol versetzt. Unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer kocht man eine Stunde am Rückfluß, wobei sich langsam ein brauner, flockiger Niederschlag bildet, von dem anschließend in der Hitze abfiltriert wird. Im Filtrat bildet sich erst in der Kälte auf Zugabe von Äther ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Äther gewaschen wird.

Auf die gleiche Weise werden auch die Eisenkomplexe des 2-Äthylpyridin-N-oxids und des 2,6-Lutidin-N-oxids hergestellt.

2,18 g 3- bzw. 4-Picolin-N-oxid(20 mMole) werden in 300 bzw. 150 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Nach der Zugabe von 1,55 g(3 mMole) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wird sofort in der Hitze filtriert. Die in der Kälte ausfallenden gelben Kristalle werden nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Methanol und Äther gewaschen.

Tabelle 31

Komplex Farbe, Schmelzpunkt(°C)	Analysendaten(%)
$[\text{Fe}(2\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot (2\text{-Pic})$ gelb, 133-135	Ber.: C 45,11 H 4,42 N 8,77 Gef.: C 45,05 H 4,85 N 8,81
$[\text{Fe}(2\text{-Äth})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot (2\text{-Äth})$ hellockergelb, 94-95	Ber.: C 48,38 H 5,22 N 8,06 Gef.: C 48,35 H 5,93 N 8,42
$[\text{Fe}(\text{Lut})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{Lut})$ farblos, 185-186,5	Ber.: C 48,38 H 5,22 N 8,06 Gef.: C 48,41 H 5,89 N 8,24
$[\text{Fe}(3\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tiefgelb, 208 Zers.	Ber.: C 42,10 H 4,32 N 8,19 Gef.: C 42,20 H 4,12 N 8,13
$[\text{Fe}(4\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_3$ tiefgelb, 206 Zers.	Ber.: C 42,86 H 4,20 N 8,33 Gef.: C 42,58 H 4,24 N 7,98

415 Kobalt- und Nickelkomplexe

Zur Darstellung der Kobalt- und Nickelkomplexe der Picolin-N-oxide und des 2-Äthylpyridin-N-oxids werden 3 mMole (1,1 g) Hexaquokobalt- bzw.-nickelperchlorat und 20 mMole des jeweiligen N-oxids in 10 bis 20 ml Äthanol kurz am Rückfluß gekocht. Die Isolierung der kristallinen Komplexe gelingt durch Abkühlen der Lösung auf -30°C , oder durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation. Die Komplexe $[\text{Co}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin-N-oxid})_4](\text{ClO}_4)_2$ werden auf die gleiche Weise erhalten.

Farblose Kristalle mit 6 Molekülen 2,6-Lutidin-N-oxid pro Metallatom erhält man beim zweitägigen Tiefkühlen einer Lösung von 1,1 g (3 mMole) Hexaquokobalt- bzw. -nickelper-

chlorat und 2,46 g(20 mMole) 2,6-Lutidin-N-oxid in 10 ml Äthanol.

Alle Komplexe werden mit eiskaltem Äthanol und Äther gründlich gewaschen.

Tabelle 32

Komplex Farbe, Schmelzpunkt(°C)	Analysendaten(%)
$[\text{Co}(2\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2$ hellrosa, 112-113	Ber.: C 47,38 H 4,64 N 9,21 Gef.: C 47,47 H 4,84 N 8,85
$[\text{Co}(2\text{-Äth})_6](\text{ClO}_4)_2$ hellrosa, 107-108,5	Ber.: C 50,61 H 5,46 N 8,43 Gef.: C 50,78 H 5,36 N 8,61
$[\text{Co}(3\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orangefarben, 174-175	Ber.: C 46,47 H 4,77 N 9,03 Gef.: C 46,32 H 4,98 N 9,31
$[\text{Co}(\text{Lut})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ farblos, 187-189	Ber.: C 48,84 H 5,66 N 8,14 Gef.: C 48,62 H 5,60 N 8,04
$[\text{Co}(\text{Lut})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ tiefrosa, 86-87	Ber.: C 42,76 H 5,13 N 7,12 Gef.: C 42,79 H 5,47 N 6,55
$[\text{Ni}(2\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelbgrün, 142-143	Ber.: C 46,47 H 4,77 N 9,03 Gef.: C 46,42 H 4,93 N 9,31
$[\text{Ni}(2\text{-Äth})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelbgrün, 144-144,5	Ber.: C 49,72 H 5,56 N 8,28 Gef.: C 50,03 H 5,70 N 7,92
$[\text{Ni}(3\text{-Pic})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelbgrün, 169-171	Ber.: C 46,47 H 4,77 N 9,03 Gef.: C 46,19 H 4,85 N 8,88
$[\text{Ni}(\text{Lut})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ farblos, 187,5-189,5	Ber.: C 48,01 H 5,76 N 8,00 Gef.: C 48,11 H 5,49 N 7,90
$[\text{Ni}(\text{Lut})_4](\text{ClO}_4)_2$ hellgrün, 72	Ber.: C 44,81 H 4,84 N 7,47 Gef.: C 44,51 H 5,12 N 7,00

416 Kupferkomplexe

In eine siedende Lösung von 20 mMolen des jeweiligen N-oxids in etwa 100 ml Methanol werden 3 mMole(1,11 g) Hexaäquokupferperchlorat, gelöst in etwa 10 ml Methanol, eingetragen. Nach 10 Minuten Rückflußkochens läßt man die Lösung erkalten, wobei die Komplexe langsam kristallisieren. Sie werden aus Methanol umkristallisiert.

Tabelle 33

Komplex Farbe, Zersetzungspunkt(°C)	Analysendaten(%)
$[\text{Cu}(\text{2-Pic})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 234	Ber.: C 41,24 H 4,04 N 8,02 Gef.: C 41,09 H 4,20 N 7,55
$[\text{Cu}(\text{2-Äth})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 232	Ber.: C 44,54 H 4,81 N 7,42 Gef.: C 44,45 H 4,87 N 7,24
$[\text{Cu}(\text{2-n-Prop})_4](\text{ClO}_4)_2$ blau, 241	Ber.: C 47,38 H 5,47 N 6,91 Gef.: C 47,21 H 5,53 N 6,86
$[\text{Cu}(\text{2-Isopent})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ blau, 251	Ber.: C 51,03 H 6,64 N 5,95 Gef.: C 51,18 H 6,65 N 6,03
$[\text{Cu}(\text{3-Pic})_4](\text{ClO}_4)_2$ grün, 231	Ber.: C 41,24 H 4,04 N 8,02 Gef.: C 41,08 H 4,14 N 7,48
$[\text{Cu}(\text{4-Pic})_4](\text{ClO}_4)_2$ grün, 228	Ber.: C 41,24 H 4,04 N 8,02 Gef.: C 41,00 H 4,22 N 7,49
$[\text{Cu}(\text{Lut})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ blauschwarz glänzend 235	Ber.: C 43,50 H 4,96 N 7,25 Gef.: C 43,49 H 5,00 N 7,31

42 Darstellung der Pyridin-N-oxid-Komplexe der Zink-,
Cadmium- und Quecksilberhalogenide

421 Zinkhalogenidkomplexe

Äthanolische Lösungen von 5 mMolen(1,6 g ZnJ_2 , 1,13 g ZnBr_2 , 0,68 g ZnCl_2) ZnX_2 und 15 mMolen des jeweiligen N-oxids(je 20 ml Äthanol bei 4-Picolin-N-oxid, 4-Methoxypyridin-N-oxid und 2,6-Lutidin-N-oxid, je 10 ml bei den übrigen N-oxiden) werden in der Hitze zusammengegeben und eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Die in der Kälte ausfallenden farblosen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert und nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Äthanol und Äther gewaschen.

Tabelle 34

Komplexe $\text{ZnCl}_2(\text{N-oxid})_2$

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
$\text{ZnCl}_2(\text{PyO})_2$ M.G. 326,486	160-161 (160-162) ^{a)}	Ber.: C 36,78 H 3,09 N 8,58 Gef.: C 36,56 H 3,29 N 8,26
$\text{ZnCl}_2(2\text{-Pic})_2$ M.G. 354,538	144-145 (139-140)	Ber.: C 40,65 H 3,98 N 7,90 Gef.: C 40,51 H 4,01 N 7,69
$\text{ZnCl}_2(2\text{-Äth})_2$ M.G. 382,59	99-101	Ber.: C 43,95 H 4,74 N 7,32 Gef.: C 44,31 H 5,20 N 7,18
$\text{ZnCl}_2(2\text{-n-Prop})_2$ M.G. 410,642	104-105	Ber.: C 46,80 H 5,40 N 6,82 Gef.: C 47,72 H 5,72 N 6,71
$\text{ZnCl}_2(3\text{-Pic})_2$ M.G. 354,538	127-128 (126-128)	Ber.: C 40,65 H 3,98 N 7,90 Gef.: C 40,43 H 4,14 N 7,65

Tabelle 34 Fortsetzung

ZnCl ₂ (4-Pic) ₂	193-195	Ber.: C 40,65 H 3,98 N 7,90
M.G. 354,538	(193-195)	Gef.: C 40,43 H 4,01 N 7,73
ZnCl ₂ (Lut) ₂	255-257	Ber.: C 43,95 H 4,74 N 7,32
M.G. 382,59	(254-255)	Gef.: C 44,12 H 4,82 N 7,33
ZnCl ₂ (4-MeO) ₂	205-207	Ber.: C 37,29 H 3,65 N 7,25
M.G. 386,538		Gef.: C 37,24 H 3,76 N 6,76

a) Schmelzpunktsangaben nach [37]

Tabelle 35

Komplexe ZnBr₂ (N-oxid)₂

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
ZnBr ₂ (PyO) ₂	136-137,5	Ber.: C 28,91 H 2,43 N 6,74
M.G. 415,408		Gef.: C 28,83 H 2,25 N 6,64
ZnBr ₂ (2-Pic) ₂	157-158	Ber.: C 32,50 H 3,18 N 6,32
M.G. 443,46		Gef.: C 32,60 H 3,13 N 6,39
ZnBr ₂ (2-Äth) ₂	112-113	Ber.: C 35,66 H 3,85 N 5,94
M.G. 471,512		Gef.: C 35,48 H 3,83 N 5,96
ZnBr ₂ (2-n-Prop) ₂	108-109	Ber.: C 38,47 H 4,44 N 5,61
M.G. 499,564		Gef.: C 38,70 H 4,44 N 5,18
ZnBr ₂ (3-Pic) ₂	112-114	Ber.: C 32,50 H 3,18 N 6,32
M.G. 443,46		Gef.: C 32,56 H 3,12 N 6,21
ZnBr ₂ (4-Pic) ₂	204-205,5	Ber.: C 32,50 H 3,18 N 6,32
M.G. 443,46		Gef.: C 32,57 H 3,39 N 6,52
ZnBr ₂ (Lut) ₂	273-275	Ber.: C 35,66 H 3,85 N 5,94
M.G. 471,512		Gef.: C 35,46 H 3,80 N 6,11
ZnBr ₂ (4-MeO) ₂	178-180	Ber.: C 30,31 H 2,97 N 5,89
M.G. 475,46		Gef.: C 29,72 H 2,74 N 5,71

Tabelle 36

Komplexe $\text{ZnJ}_2 (\text{N-oxid})_2$

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
$\text{ZnJ}_2 (\text{PyO})_2$ M.G. 509,396	132-133	Ber.: C 23,58 H 1,98 N 5,50 Gef.: C 23,60 H 2,06 N 4,99
$\text{ZnJ}_2 (2\text{-Pic})_2$ M.G. 537,448	129-131	Ber.: C 26,82 H 2,63 N 5,21 Gef.: C 26,76 H 2,97 N 5,34
$\text{ZnJ}_2 (2\text{-Äth})_2$ M.G. 565,50	137-139	Ber.: C 29,73 H 3,21 N 4,96 Gef.: C 29,96 H 3,60 N 5,19
$\text{ZnJ}_2 (3\text{-Pic})_2$ M.G. 537,448	141-142	Ber.: C 26,82 H 2,63 N 5,21 Gef.: C 27,03 H 2,59 N 5,24
$\text{ZnJ}_2 (4\text{-Pic})_2$ M.G. 537,448	185-187	Ber.: C 26,82 H 2,63 N 5,21 Gef.: C 27,04 H 2,50 N 5,32
$\text{ZnJ}_2 (\text{Lut})_2$ M.G. 565,5	280 Zer.	Ber.: C 29,73 H 3,21 N 4,96 Gef.: C 29,84 H 3,51 N 5,31
$\text{ZnJ}_2 (4\text{-MeO})_2$ M.G. 569,46	177-179	Ber.: C 25,31 H 2,48 N 4,92 Gef.: C 25,53 H 2,55 N 4,90

422 Cadmiumhalogenidkomplexe

5 mMole(1,14 g) $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ werden in 150 bis 250 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man eine Lösung von 10 mMolen des jeweiligen N-oxids in 20 ml Methanol und läßt dann nach kurzem Rückflußkochen abkühlen. Dabei kristallisieren feine, farblose Kristalle, die nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Methanol und Äther gewaschen werden. Die Cadmiumchloridkomplexe weisen keinen definierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt auf. Die Zwei-

kernkomplexe verfärben sich ab etwa 280°C über braun nach schwarz, die Drei- und Vierkernkomplexe sind bei 320°C höchstens braun gefärbt.

Tabelle 37

Cadmiumchloridkomplexe

Komplex	ber. Molgew.	Analysendaten(%)
$\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{PyO})_2$	740,178	Ber.: C 16,23 H 1,36 N 3,79 Gef.: C 16,27 H 1,11 N 3,92
$\text{Cd}_2\text{Cl}_4(2\text{-Pic})_2$	584,896	Ber.: C 24,64 H 2,41 N 4,79 Gef.: C 25,31 H 2,55 N 4,88
$\text{Cd}_2\text{Cl}_4(2\text{-Äth})_2$	612,948	Ber.: C 27,43 H 2,96 N 4,57 Gef.: C 27,55 H 3,64 N 4,45
$\text{Cd}_4\text{Cl}_8(2\text{-n-Prop})_2$	1007,648	Ber.: C 19,07 H 2,20 N 2,78 Gef.: C 18,43 H 2,20 N 2,99
$\text{Cd}_4\text{Cl}_8(3\text{-Pic})_2$	951,544	Ber.: C 15,15 H 1,48 N 2,94 Gef.: C 16,00 H 1,88 N 2,83
$\text{Cd}_2\text{Cl}_4(4\text{-Pic})_2$	584,896	Ber.: C 24,64 H 2,41 N 4,79 Gef.: C 24,10 H 2,57 N 4,44
$\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{Lut})_2$	796,272	Ber.: C 21,12 H 2,28 N 3,52 Gef.: C 20,65 H 2,27 N 3,67

Auf die gleiche Weise wie die Cadmiumchloridkomplexe werden auch die Cadmiumbromidkomplexe bereitet. Es werden 5 mMole(1,72 g) $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 15 mMole des jeweiligen N-oxids in etwa 100 ml Methanol zur Reaktion gebracht.

Tabelle 38

Cadmiumbromidkomplexe

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
$\text{Cd}_2\text{Br}_4(\text{PyO})_2$ M.G. 734,69	312-315 Z.	Ber.: C 16,35 H 1,37 N 3,81 Gef.: C 16,26 H 1,75 N 3,41
$\text{Cd}_2\text{Br}_4(2\text{-Pic})_2$ M.G. 762,732	282-283	Ber.: C 18,89 H 1,85 N 3,67 Gef.: C 19,01 H 1,91 N 3,62
$\text{CdBr}_2(3\text{-Pic})(\text{H}_2\text{O})$ M.G. 399,388	275 Z.	Ber.: C 18,04 H 2,27 N 3,51 Gef.: C 17,91 H 2,07 N 3,49
$\text{Cd}_2\text{Br}_4(4\text{-Pic})_2$ M.G. 762,732	275-277	Ber.: C 18,89 H 1,85 N 3,67 Gef.: C 19,16 H 1,99 N 3,67
$\text{Cd}_2\text{Br}_4(\text{Lut})_2$ M.G. 790,784	305-310 Z.	Ber.: C 21,26 H 2,29 N 3,54 Gef.: C 20,72 H 2,26 N 3,91

Die Cadmiumjodidkomplexe werden wie die Zinkhalogenid-Komplexe durch Rückflußkochen einer Lösung von 5 mMolen (1,83 g) CdJ_2 und 15 mMolen des jeweiligen N-oxids in 50 bis 100 ml Äthanol dargestellt.

Tabelle 39

Cadmiumjodidkomplexe

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
$\text{Cd}_2\text{J}_4(\text{PyO})_2$ M.G. 922,666	236-237	Ber.: C 13,02 H 1,09 N 3,04 Gef.: C 13,20 H 1,00 N 3,40
$\text{Cd}_2\text{J}_4(2\text{-Pic})_2$ M.G. 950,72	254-256	Ber.: C 15,16 H 1,49 N 2,95 Gef.: C 15,09 H 1,79 N 3,44
$\text{CdJ}_2(2\text{-Äth})_2$ M.G. 612,53	155-156	Ber.: C 27,45 H 2,96 N 4,57 Gef.: C 27,46 H 2,85 N 4,97

Tabelle 39 Fortsetzung

$\text{CdJ}_2 (3\text{-Pic})_2$ M.G. 584,50	148-150	Ber.: C 24,66 H 2,42 N 4,79 Gef.: C 25,09 H 2,48 N 4,87
$\text{Cd}_2 \text{J}_4 (4\text{-Pic})_2$ M.G. 950,72	264-265	Ber.: C 15,16 H 1,49 N 2,95 Gef.: C 15,24 H 1,51 N 3,47
$\text{Cd}_2 \text{J}_4 (\text{Lut})_2$ M.G. 978,80	ab 270 Z.	Ber.: C 17,18 H 1,85 N 2,86 Gef.: C 17,95 H 2,05 N 3,51
$\text{Cd}_2 \text{J}_4 (4\text{-MeO})_2$ M.G. 982,72	226-228	Ber.: C 14,67 H 1,44 N 2,85 Gef.: C 15,16 H 1,56 N 2,68

423 Quecksilberhalogenidkomplexe

Lösungen von 5 mMolen HgX_2 (1,36 g HgCl_2 , 1,80 g HgBr_2) in 20 ml Äthanol und 15 mMolen des jeweiligen N-oxids in 20 ml Äthanol werden in der Hitze zusammengegeben. Nach halbstündigem Rückflußkochen kristallisieren in der Kälte farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol mit Äthanol und Äther gewaschen werden.

Tabelle 40

Quecksilberchloridkomplexe

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
$\text{Hg}_2 \text{Cl}_4 (\text{PyO})_2$ M.G. 733,244	163-165	Ber.: C 16,38 H 1,38 N 3,82 Gef.: C 17,07 H 1,35 N 3,63
$\text{Hg}_2 \text{Cl}_4 (2\text{-Pic})_2$ M.G. 761,296	153-155	Ber.: C 18,93 H 1,85 N 3,68 Gef.: C 18,45 H 1,50 N 3,65
$\text{Hg}_2 \text{Cl}_4 (3\text{-Pic})_2$ M.G. 761,296	123-125	Ber.: C 18,93 H 1,85 N 3,68 Gef.: C 18,67 H 1,67 N 3,74

Tabelle 40 Fortsetzung

Hg ₂ Cl ₄ (4-Pic) ₂ M.G. 761,296	169-171	Ber.: C 18,93 H 1,85 N 3,68 Gef.: C 18,68 H 1,79 N 3,56
Hg ₂ Cl ₄ (Lut) ₂ M.G. 789,348	182-183	Ber.: C 21,30 H 2,30 N 3,55 Gef.: C 21,01 H 2,29 N 3,65
Hg ₂ Cl ₄ (4-MeO) ₂ M.G. 793,30	166-168	Ber.: C 18,17 H 1,78 N 3,53 Gef.: C 17,83 H 1,86 N 3,42

Tabelle 41

Quecksilberbromidkomplexe

Komplex Molekulargew.	Fp(°C)	Analysendaten(%)
Hg ₂ Br ₄ (PyO) ₂ M.G. 911,08	159-161	Ber.: C 13,18 H 1,11 N 3,08 Gef.: C 13,11 H 1,20 N 2,83
Hg ₂ Br ₄ (2-Pic) ₂ M.G. 939,132	177-179	Ber.: C 15,35 H 1,50 N 2,98 Gef.: C 15,54 H 1,62 N 3,23
Hg ₂ Br ₄ (2-Äth) ₂ M.G. 967,184	139-141	Ber.: C 17,39 H 1,88 N 2,90 Gef.: C 17,18 H 1,97 N 3,11
Hg ₂ Br ₄ (3-Pic) ₂ M.G. 939,132	142-143	Ber.: C 15,35 H 1,50 N 2,98 Gef.: C 15,18 H 1,71 N 2,96
Hg ₂ Br ₄ (4-Pic) ₂ M.G. 939,132	182-184	Ber.: C 15,35 H 1,50 N 2,98 Gef.: C 15,44 H 1,55 N 2,68
Hg ₂ Br ₄ (Lut) ₂ M.G. 967,184	178-180	Ber.: C 17,39 H 1,88 N 2,90 Gef.: C 17,52 H 2,08 N 3,46

43 Darstellung und Charakterisierung von 2-n-Propylpyridin-N-oxid und 2-Isopentylpyridin-N-oxid

2-n-Propylpyridin-N-oxid wurde nach Literaturverfahren hergestellt [119,120]. Es ist ein farbloses, hochviskoses Öl vom Kp 136 °C/ 12 mm Hg (Lit. Kp 102 °C/ 2 mm Hg)

Elementaranalyse: Ber.: C 70,04 % H 8,08 % N 10,21 %

Gef.: C 70,02 % H 8,20 % N 10,34 %

Infrarotspektrum: $\nu(\text{N-O})$ 1243 cm^{-1} (Flüssigkeitsfilm)

Elektronenspektrum: Maxima $\log \epsilon$
(n-Heptan) ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$)

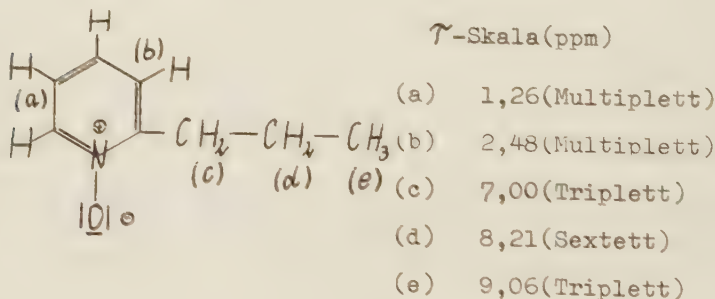
45,2 4,24

35,8 4,01

31,4 sh 3,19

30,2 sh 3,02

Kernresonanzspektrum [121]:



Darstellung von 2-Isopentylpyridin:

2-Isopentylpyridin wurde bisher nur in flüssigem Ammoniak hergestellt [122]. Hier wird ähnlich wie nach

der von Osuch und Levine [119] für andere 2-Alkylpyridine ausgearbeiteten Vorschrift vorgegangen.

Lithiumphenyl wird nach Organic Reactions, Vol. VIII, S. 286 bereitet.

Die ätherische Lösung(etwa 500 ml) von Lithiumphenyl, hergestellt aus 11 g(1,6 Mole) Lithium und 125 g (0,8 Mole) Brombenzol, wird im Eintopfverfahren zusammen mit dem darin suspendierten Lithiumbromid umgesetzt. Die Lithiumphenyllösung befindet sich in einem 2l- Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Stickstoffansatz und Rückflußkühler mit Quecksilberüberdruckventil. Unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und ständigem Rühren werden 85,5 g (0,8 Mole) 2-Äthylpyridin, gelöst in etwa 150 ml Äther, zugetropft. Das Zutropfen wird dabei so reguliert, daß die Lösung von selbst ständig siedet. Nach beendetem Zutropfen kocht man noch etwa 15 Minuten am Rückfluß und gibt dann durch den Tropftrichter langsam 49,2 g(0,4 Mole) Isopropylbromid in 100 ml Äther zu. Dieses setzt sich lebhaft um und der Äther kommt erneut zum Sieden.

Der ganze Kolbeninhalt wird anschließend vorsichtig auf Eiswasser gegossen, die Wasserphase noch dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert und die vereinigten Ätherextrakte eine Stunde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Den nach dem Abdestillieren des Äthers und Benzols(aus Reaktion) verbleibenden Rückstand fraktioniert man im Wasserstrahlvakuum sorgfältig an der Drehbandkolonne. 2-Isopentylpyridin siedet bei 89 °C/ 23 mm Hg.

Ausbeute 46 g = 77,5 % d. Th.

Ber.: C 80,48 % H 10,13 % N 9,39 %

Gef.: C 80,34 % H 10,15 % N 9,49 %

Pikrat: Fp 121 °C(Lit. 121,5 °C)

Darstellung von 2-Isopentylpyridin-N-oxid

Die Oxydation des 2-Isopentylpyridins zum N-oxid wird wie von Boekelheide und Linn [123] für die Picoline beschrieben durchgeführt.

Ansatz: 46 g(0,31 Mole) 2-Isopentylpyridin

186 ml Eisessig

54 ml 30%iges H₂O₂

Ausbeute: 24 g = 47 % d. Th.

Ber.: C 72,69 % H 9,15 % N 8,48 %

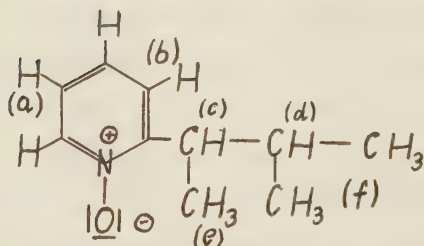
Gef.: C 72,73 % H 9,15 % N 8,49 %

Das erstmals hergestellte 2-Isopentylpyridin-N-oxid stellt ein gelbliches, hochviskoses Öl dar.

Infrarotspektrum: $\nu(\text{N-O})$ 1232 cm⁻¹(Flüssigkeitsfilm)

Kernresonanzspektrum:

τ - Skala(ppm)



- (a) 1,36(Multiplett)
- (b) 2,49(Multiplett)
- (c) 6,25(Quintett)
- (d) 7,82(Multiplett)
- (e) 8,80(Dublett)
- (f) 9,14(Dublett)

44 Physikalisch- chemische Untersuchungen

Molekulargewichtsbestimmung

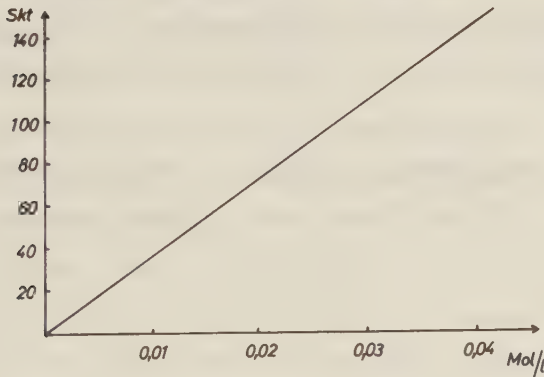


Abb. 69 Eichgerade für die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung in Acetonitril (60 °C, Eichsubstanz Phenanthren)

Tabelle 42

	Meßwerte		vorgelegt
	Temp.(Skt.) $\triangleq$	Mol/ l	Mol/ l
Hg ₂ Cl ₄ (4-Pic) ₂	105	0,029	0,01
Hg ₂ Br ₄ (4-Pic) ₂	113	0,031	0,01
HgCl ₂	78	0,0214	0,02
HgBr ₂	82	0,0224	0,02

Absorptionsspektren:

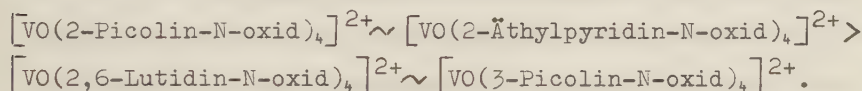
Die Elektronenspektren wurden mit dem Prismengerät Zeiss PMQ II unter Verwendung von Quarzküvetten der Schichtdicken 0,5 - 5 cm aufgenommen. Im Vergleichsstrahl befand sich das jeweils verwendete Lösungsmittel(z. B. reines Acetonitril oder eine 1/5 m Lösung eines N-oxids in Nitromethan).

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gitterspektrographen Modell 225 der Firma Perkin- Elmer gemessen.

5 Z u s a m m e n f a s s u n g

I. Komplexe einiger alkylsubstituierter Pyridin-N-oxide mit Metallen der ersten Übergangsperiode wurden dargestellt und charakterisiert. Sie enthalten die Kationen $[\text{VO}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{N-oxid})_6]^{n+}$ (Me = Cr, Fe, Mn, Co, Ni) und $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$.

1. Die quadratisch-pyramidalen Vanadylkomplexe ordnen sich nach der Stärke der äquatorialen Vanadin-Sauerstoff(N-oxid)-Bindungen wie folgt an:



Diese Anordnung, die sich aus Elektronen- und Infrarotspektren übereinstimmend ergibt, wird in erster Linie durch sterische Faktoren der Liganden bestimmt.

2. Es werden einige Argumente dafür gegeben, daß die Charge-transfer-Banden in den Elektronenspektren der Mangan- und Eisenkomplexe Elektronenübergängen Metall $\rightarrow$ Ligand zugeordnet werden können. Dabei müssen jedoch π -Bindungen Metall-Ligand unter Beteiligung antibindender π -Orbitale der Liganden postuliert werden.

3. Die Metall-Sauerstoff-Bindungsordnungen sind in den oktaedrischen Komplexen des dreiwertigen Chroms größer als in denen des dreiwertigen Eisens.

Die zweiwertigen Metalle ordnen sich danach wie folgt an: Nickel $\sim$ Kobalt $>$ Mangan.

Die Bindungen zwischen 2-Picolin-N-oxid bzw. 2-Äthylpyridin-N-oxid und dem zweiwertigen Kobalt und Nickel kön-

nen praktisch als Ionen-Dipol-Beziehungen angesehen werden. Lediglich die 3- und 4-Picolin-N-oxid-Komplexe dieser Metalle weisen einen gewissen kovalenten Bindungsanteil auf.

4. Nach der Stärke der Metall-Sauerstoff- σ -Bindungen in den im festen Zustand mit einiger Sicherheit planaren Komplexen $[\text{Cu}(\text{N-oxid})_4]^{2+}$ ergibt sich die N-oxid-Reihe 2,6-Lutidin-N-oxid > 2-Isopentylpyridin-N-oxid > 2-n-Propylpyridin-N-oxid > 2-Äthylpyridin-N-oxid > 4-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > 3-Picolin-N-oxid, die das Fehlen sterischer Faktoren anzeigt. Die mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome zunehmende elektronen-drückende Wirkung der 2-Alkylgruppe, die sich in steigender Basizität des N-oxids äußert, kann aus obiger Reihe deutlich abgelesen werden.

II. Die Pyridin-N-oxid-Komplexe der Zink-, Cadmium- und Quecksilberhalogenide können nach ihrer Zusammensetzung in vier Gruppen eingeteilt werden: $\text{MeX}_2(\text{N-oxid})_2$, $\text{Me}_2\text{X}_4(\text{N-oxid})_2$, $\text{Me}_3\text{X}_6(\text{N-oxid})_2$ und $\text{Me}_4\text{X}_8(\text{N-oxid})_2$.

1. Für die Komplexe MeX_2Y_2 - mit Ausnahme von $\text{CdJ}_2(3\text{-Picolin-N-oxid})_2$ und $\text{CdJ}_2(2\text{-Äthylpyridin-N-oxid})_2$ nur Zinkkomplexe - sind, legt man eine monomere tetraedrische Struktur zu Grunde, zwei infrarotaktive Me-X-Valenzschwingungen zu erwarten. Die bei den Zinkchlorid- und Zinkbromidkomplexen gefundenen Frequenzen bestätigen zumindest für diese die angenommene Struktur.

Die Anordnung der N-oxide nach der Zink-Sauerstoff-

Bindungsordnung in den Zinkbromidkomplexen lautet:

3-Picolin-N-oxid > 2-Picolin-N-oxid > Pyridin-N-oxid >
2-Äthylpyridin-N-oxid > 2-n-Propylpyridin-N-oxid > 2,6-
Lutidin-N-oxid.

Diese Anordnung zeigt, daß die sterischen Effekte der Alkylgruppen in 2- bzw. 2,6-Stellung deren induktive Effekte nicht oder kaum zum Tragen kommen lassen.

2. Die meisten Cadmiumhalogenidkomplexe gehören der Gruppe $\text{Me}_2\text{X}_4(\text{N-oxid})_2$ an. Einige Cadmiumchloridkomplexe weisen aber die Zusammensetzungen $\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{N-oxid})_2$ und $\text{Cd}_4\text{Cl}_8(\text{N-oxid})_2$ auf. Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen waren kaum möglich. Lediglich ein Hinweis aus den Infrarotspektren der Cadmiumchloridkomplexe kann die Vermutung stützen, daß es sich bei den Cadmiumhalogenidkomplexen um tetraedrische Mehrkernkomplexe mit Halogenbrücken handelt. Jedoch können polymer oktaedrische Strukturen, wie z.B. für $\text{Cd}_3\text{Cl}_6(\text{Pyridin})_2$ postuliert, nicht ganz ausgeschlossen werden.

Cadmium- und Zinkkomplexe des gleichen N-oxids haben sehr ähnliche Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungsfrequenzen.

3. Infrarotspektren, Molekulargewichtsbestimmungen und eine noch nicht abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse am Pyridin-N-oxid-Komplex des Quecksilberchlorids liefern den Hinweis, daß die Komplexe $\text{Hg}_2\text{X}_4(\text{N-oxid})_2$ dimer über Halogenbrücken aufgebaut sind.

6 L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1 R.H. Pickard, J. Kenyon: J. chem. Soc.(London) 1906,
262
- 2 F.A. Cotton, R. Francis: J. Amer. chem. Soc. 82, 2986
(1960)
- 3 F.A. Cotton, R. Francis, W.D. Horrocks: J. physic. Chem.
64, 1534(1960)
- 4 F.A. Cotton, R. Francis: J. inorg. nucl. Chem. 17, 62
(1961)
- 5 D.W. Meek, D.K. Straub, R.S. Drago: J. Amer. chem. Soc.
82, 6013(1960)
- 6 R.S. Drago, D.W. Meek: J. physic. Chem. 65, 1446(1961)
- 7 F.A. Cotton, E. Bannister, A. Barnes, R.H. Holm:
Proc. chem. Soc. 1959, 158
F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame: J. Amer. chem. Soc. 82,
5771(1960)
- 8 K. Issleib, B. Mitscherling: Z. anorg. allg. Chem.
304, 73(1960)
- 9 D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, F.A. Cotton: J. Amer.
chem. Soc. 83, 4161(1961)
- 10 E. Bannister, F.A. Cotton: J. chem. Soc.(London) 1960,
1878, 2276
- 11 D.M.L. Goodgame, F.A. Cotton: J. chem. Soc.(London)
1961, 2298
- 12 D.M.L. Goodgame, F.A. Cotton: J. Amer. chem. Soc. 82,
5774(1960)

- 13 D.J. Philips, S.Y. Tyree: J. Amer. chem. Soc. 83, 1806
(1961)
- 14 K. Issleib, A. Kreibich: Z. anorg. allg. Chem. 313,
338(1961)
- 15 S. Kida: Bull. Chem. Soc. Japan 36, 712(1963)
- 16 R.L. Carlin, M.J. Baker: J. chem. Soc.(London) 1964,
5008
- 17 R.S. Drago, J.T. Donoghue, D.W. Herlocker: Inorg. Chem.
4, 836(1965)
- 18 J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.J. Phillips,
J.A. Walmsley, S.Y. Tyree: J. Amer. chem. Soc. 83,
3770(1961)
- 19 R.L. Carlin: J. Amer. chem. Soc. 83, 3773(1961)
- 20 V. Krishnan, C.C. Patel: Canad. J. Chem. 43, 2685(1965)
- 21 D.S. Dyer, R.O. Ragsdale: Chem. Commun. 17, 601(1966)
- 22 D.S. Dyer, R.O. Ragsdale: Inorg. Chem. 6, 8(1967)
- 23 F.E. Dickson, E.W. Gowling, F.F. Bentley: Inorg. Chem.
6, 1099(1967)
- 24 S.M. Horner, S.Y. Tyree, D.L. Venezky: Inorg. Chem. 1,
844(1962)
- 25 R.G. Garvey, R.O. Ragsdale: Inorg. Chem. 4, 1604(1965)
- 26 R.G. Garvey, R.O. Ragsdale: J. inorg. nucl. Chem. 29,
745(1967)
- 27 D.W. Meek, R.S. Drago, T.S. Piper: Inorg. Chem. 1, 285
(1962)
- 28 J.A. Bertrand, D.L. Plymale: Inorg. Chem. 3, 775(1964)
- 29 H.N. Ramaswamy, H.B. Jonassen: J. inorg. nucl. Chem.
27, 740(1965), Inorg. Chem. 4, 1595(1965)

- 30 C.R. Kanakar, S.V. Nipankar: *Current Science* 14, 361 (1966)
- 31 D.W. Herlocker, R.S. Drago, V.I. Meek: *Inorg. Chem.* 5, 2009(1966)
- 32 C.M. Harris, E. Kohot, S.L. Lenzer, T.N. Lockyer: *Chem. and Ind.* 1962, 651
- 33 R. Whyman, W.E. Hatfield, J.S. Paschal: *Inorg. Chim. Acta* 1, 113(1967)
- 34 W.E. Hatfield, Y. Muto, H.B. Jonassen, J.S. Paschal: *Inorg. Chem.* 4, 97(1965)
Y. Muto, H.B. Jonassen: *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 58 (1966)
- 35 W.E. Hatfield, J.C. Morrison: *Inorg. Chem.* 5, 1390(1966)
R. Whyman, W.E. Hatfield: *Inorg. Chem.* 6, 1859(1967)
- 36 M.S. Novakovskii, V.N. Voinova, N.S. Pivnenko, N.F. Kozarinova: *Zh. Neorg. Khim.* 11, 1738(1966)
- 37 M.R. Kidd, R.S. Sager, W.H. Watson: *Inorg. Chem.* 6, 946(1967)
- 38 P.R. Murthy, C.C. Patel: *Canad. J. Chem.* 42, 856(1964)
- 39 S.M. Horner, S.Y. Tyree: *Inorg. Chem.* 1, 122(1962)
- 40 U. Sartorelli, F. Canziani, F. Zingales: *Inorg. Chem.* 5, 2233(1966)
- 41 S.I. Shupack, M. Orchin: *J. Amer. chem. Soc.* 85, 902 (1963), *Inorg. Chem.* 3, 374(1964)
- 42 P.D. Kaplan, M. Orchin: *Inorg. Chem.* 4, 1393(1965)
Inorg. Chem. 6, 1096(1967)
- 43 W.H. Clement, M. Orchin: *J. Organometallic Chem.* 3, 98(1965)

- 44 P. Schmidt, M. Orchin: Inorg. Chem. 6, 1260(1967)
- 45 R.L. Carlin, J. Roitman, M. Dankleff, J.O. Edwards:
Inorg. Chem. 1, 182(1962)
- 46 R.A. Potts, A.L. Allred: Inorg. Chem. 5, 1066(1966)
- 47 V.N. Krishnamurthy, S. Soundararajan: Canad. J. Chem.
45, 189(1967)
- 48 A.V. Nikolaev, V.G. Torgov, V.K. Roman, V.A. Mikhailov,
L. Kotlyarewski: Radiokhimiya 4, 296(1962)
- 49 P.V. Balakrishnan, S.K. Patil, H.V. Venkatasetty:
J. inorg. nucl. Chem. 28, 537(1966)
- 50 C.J. Ballhausen, H.B. Gray: Inorg. Chem. 1, 111(1962)
- 51 J. Selbin, T.R. Ortolano, F.J. Smith: Inorg. Chem. 2,
1315(1963)
- 52 T.R. Ortolano, J. Selbin, S.P. Mc Glynn: J. chem.
Physics 41, 262(1964)
- 53 J. Selbin, G. Maus, D.L. Johnson: J. inorg. nucl. Chem.
29, 1735(1967)
- 54 R.P. Dodge, D.H. Templeton, A. Zaikin: J. chem. Physics
35, 55(1961)
- 55 P.K. Hon, R.L. Belford, C.E. Pfluger: J. chem. Physics
43, 3111(1965)
- 56 P.K. Hon, R.L. Belford, C.E. Pfluger: J. chem. Physics
43, 1323(1965)
- 57 Die magnetischen Messungen wurden von Herrn Privatdo-
zent Dr. H.J. Seifert aus Gießen ausgeführt
- 58 C.K. Jorgensen: Mol. Phys. 2, 309(1959)
C.K. Jorgensen: Absorption Spectra and Chemical Bonding
in Complexes, Pergamon Press 1964

- 59 M. Ito, N. Hata: Bull. Chem. Soc. Japan 28, 260(1955)
- 60 H.H. Jaffe: J. Amer. chem. Soc. 77, 4451(1955)
- 61 T. Kubota: Nippon Kagaku Zasshi 78, 196(1957)
- 62 H.B. Gray, N.A. Beach: J. Amer. chem. Soc. 85, 2922 (1963)
- 63 H.B. Gray, C.J. Ballhausen: J. Amer. chem. Soc. 85, 260(1963)
- 64 H.A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Auflage, S. 365, Verlag Chemie 1964
- 65 H. Shindo: Chem. and Pharm. Bull.(Tokio) 4, 460(1956)
- 66 J. de O. Cabral, H.C.A. King, S.M. Nelson, T.M. Shepherd, E. Koros: J. chem. Soc.(London) 1966 A, 1348
- 67 H. Irving, J.J.R.T. da Silva: Proc. chem. Soc. 1962, 250
- 68 S. Koide: Phil. Mag. 4, 243(1959)
- 69 C.J. Ballhausen, C.K. Jorgensen: Acta Chem. Scand. 9, 397(1955)
- 70 C.K. Jorgensen: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, S. 35, Pergamon Press 1964
- 71 A. Abragam, M.H.L. Pryce: Proc. Roy. Soc.(London) A 206, 173(1951)
- 72 R.L. Carlin: Transition Metal Chemistry, Vol. 1, S. 1 Marcel Dekker, New York 1965
- 73 F.A. Cotton, R.H. Soderberg: J. Amer. chem. Soc. 84, 872(1962)
- 74 F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame: J. Amer. chem. Soc. 83, 4690(1961)

- 75 Y. Tanabe, S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766
(1954)
- 76 A.D. Liehr: J. physic. Chem. 67, 1314(1963)
- 77 A.A. Diamantis, H. Weigold, B.O. West: J. chem. Soc.
(London) 1967 A, 1281
- 78 R. Finkelstein, J.H. van Vleck: J. chem. Physics 8,
790(1940)
- 79 O.G. Holmes, D.S. Mc Clure: J. chem. Physics 26, 1686
(1957)
- 80 C.K. Jorgensen: Acta Chem. Scand. 12, 1537(1958)
- 81 C.K. Jorgensen: Acta Chem. Scand. 9, 1362(1955)
- 82 A.D. Liehr, C.J. Ballhausen: Ann. Phys.(N.Y.) 6, 134
(1959)
- 83 C.K. Jorgensen: Absorption Spectra and Chemical Bonding
in Complexes, S. 41 und S. 137
- 84 Figgis: Nature 182, 1568(1958)
- 85 L. Belford, M. Calvin, G. Belford: J. chem. Physics
26, 1165(1957)
- 86 R.S. Mc Dowell, L.B. Asprey: J. chem. Physics 37, 165
(1962)
- 87 G.M. Begun, W.H. Fletcher: J. chem. Physics 42, 2236
(1965)
- 88 R.G. Garvey, R.O. Ragsdale: J. inorg. nucl. Chem. 29,
1527(1967)
- 89 K. Hedberg: J. chem. Physics 19, 509(1951)
- 90 J. Kakiuti, S. Kida, J.V. Quagliano: Spectrochim. Acta
19, 201(1963)

- 91 K. Nakamoto, P.J. Mc Carthy, A. Ruby, A.E. Martell:
J. Amer. chem. Soc. 83, 1066(1961)
- 92 H. Irving, R.J.P. Williams: Nature 162, 746(1948),
J. chem. Soc.(London) 1953, 3192
- 93 K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 216 ff., J. Wiley, New York und London 1963
- 94 K. Nakamoto, P.J. Mc Carthy, A.E. Martell: J. Amer. chem. Soc. 83, 1272(1961)
- 95 J.R. Ferraro, A. Walker: J. chem. Physics 42, 1278 (1965)
- 96 S. Kida, J.V. Quagliano, J.A. Walmsley, S.Y. Tyree: Spectrochim. Acta 19, 184(1963)
- 97 H. Shindo: Chem. and Pharm. Bull.(Tokio) 6, 117(1958)
- 98 Wiley, Slaymaker: J. Amer. chem. Soc. 79, 2233(1957)
- 99 A.R. Katritzky, J.N. Gardner: J. chem. Soc.(London) 1958, 2192, 2195
- 100 A.R. Katritzky, J.A.T. Beard, N.A. Coats: J. chem. Soc. (London) 1959, 3680
- 101 J.H.S. Green, W. Kynaston, H.M. Paisley: Spectrochim. Acta 19, 549(1963)
- 102 D.A. Long, W.O. George: Spectrochim. Acta 19, 1777 (1963)
- 103 C.H. Perry, D.P. Athans, E.F. Young, J.R. Durig, B.R. Mitchell: Spectrochim. Acta 23 A, 1137(1967)
- 104 J.R. Allan, D.H. Brown, R.H. Nuttall, D.W.A. Sharp: J. chem. Soc.(London) 1966 A, 1031

- 105 D.P. Graddon, K.B. Heng, E.C. Watton: Aust. J. Chem. 19, 1801(1966)
- 106 R.J.H. Clark: Spectrochim. Acta 21, 955(1965)
- 107 H.G. von Schnering: Private Mitteilung
- 108 D.M. Adams, P.J. Chandler, R.G. Churchill: J. chem. Soc.(London) 1967 A, 1272
- 109 J.R. Allkins, P.J. Hendra, J. chem. Soc.(London) 1967 A, 1325
- 110 V.G. Torgov, A.V. Nikolaev, V.A. Mikhailov, L.N. Korolenok, L.G. Stadnikova, I.L. Kotlyarevskii: Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. Nauk 1964, 95
- 111 V.A. Mikhailov, V.G. Torgov: Zh. Neorg. Khim. 10, 2780(1965)
- 112 H. Specker, G. Schiewe, W. Pappert: Naturwissenschaften 51, 405(1964)
- 113 H. Specker, G. Werdling, G. Schiewe: Z. anal. Chem. 206, 161(1964)
- 114 H.A.C. Mc Kay: Progress Nucl. Energy, Ser.III, Proc. Chemistry, Vol. 1, 122(1956)
- 115 H. Irving, D.M. Edgington: J. inorg. nucl. Chem. 10, 306(1959)
- 116 R.G. Bates: J. Amer. chem. Soc. 63, 399(1941)
- 117 R.G. Bates: J. Amer. chem. Soc. 60, 2983(1938)
- 118 R.H. Stokes: Trans. Faraday Soc. 41, 12(1945)
- 119 C. Osuch, R. Levine: J. Amer. chem. Soc. 78, 1725 (1956)

- 120 T.R. Govindachari, S. Rajappa: J. chem. Soc.(London)
1958, 1306
- 121 Die Kernresonanzspektren wurden von Herrn Dr. E.G.
Hoffmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim/ Ruhr gemessen
- 122 H. Pines, B. Notari: J. Amer. chem. Soc. 82, 2209
(1960)
- 123 V. Boekelheide, W.J. Linn: J. Amer. chem. Soc. 76,
1286(1954)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hermann S p e c k e r , möchte ich an
dieser Stelle für wertvolle Diskussionen
und die großzügige Unterstützung bei der
Ausführung dieser Arbeit herzlich danken.

Dem Leiter des Instituts für Spektrochemie
und angewandte Spektroskopie, Herrn Professor
Dr. Heinrich K a i s e r , bin ich für die
Erlaubnis, die Einrichtungen des Instituts
zu benutzen, zu Dank verpflichtet.

L e b e n s l a u f

Am 5. Februar 1936 wurde ich als Sohn des Polizeibeamten Franz Schmauß und dessen Ehefrau Kreszentia, geb. Schedel, in Augsburg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule trat ich 1947 in die Oberrealschule in Augsburg ein. Diese Schule besuchte ich bis zur Erreichung der Mittleren Reife.

Danach begann ich eine viersemestrige Ausbildung an der Fachschule für Chemotechniker in Augsburg, nach deren erfolgreichem Abschluß ich bis 1957 bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen/ Rhein als Chemo-techniker tätig war.

Der Wunsch, Chemie studieren zu können, führte mich wieder an das Gymnasium zurück. 1960 bestand ich an der Oberrealschule in Augsburg die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1960 begann ich an der Universität München mein Chemiestudium. Am 30. Oktober 1962 bestand ich die Diplom-Vorprüfung. Nach der mündlichen Diplom-Hauptprüfung und dem Abschluß der unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Zimmermann am Institut für Organische Chemie der Universität München angefertigten Diplomarbeit wurde mir am 31. Mai 1965 der akademische Grad Diplomchemiker verliehen.

Seit Juli 1965 bin ich am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund mit der Anfertigung der Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Specker beschäftigt. Ebenfalls seit Juli 1965 bin ich mit der Verwaltung der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten der Ruhr- Universität Bochum beauftragt.

